

Fachbereich 12
Maschinenwesen (Energie-, Verfahrens- und Maschinentechnik)
Universität Duisburg-Essen

Entwicklung eines Bioethanol-Dampfreformers zur Erzeugung von Wasserstoff für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-BHKW

Genehmigte Dissertation
Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor - Ingenieur

von

Thomas Rampe
aus Essen

Essen 2004

Referent:	Prof. Dr.-Ing. F. Steimle
Co-Referent:	Prof. Dr.-rer.nat. Heinzel
Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Tracht

Tag der Einreichung:	03. 09. 2003
Tag der mündlichen Prüfung:	13. 01. 2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme in der Abteilung Energietechnik in Freiburg im Breisgau.

Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Steimle, der an der Universität Essen das Institut für Angewandte Thermodynamik und Klimatechnik leitet, gilt mein ganz besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der thematischen Gestaltung der vorliegenden Arbeit.

Frau Prof. Dr. rer. nat. Heinzel, der Leiterin des Zentrums für Brennstoffzellen Technik an der Gerhard Mercator-Universität in Duisburg möchte ich danken für das Co-Referats und die kompetente und freundliche Betreuung während der praktischen Ausführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Tracht gilt mein Dank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Danken möchte ich außerdem allen Mitarbeitern der Abteilung ENT für ihre fachliche und tatkräftige Unterstützung, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich mich bei Dipl.-Ing. B. Vogel bedanken, der mir während fachlicher Debatten viele Anregungen und Impulse bei der Ausführung und Bearbeitung des Themas gegeben hat. Weiterhin möchte ich mich bei Dipl.-Ing. C. Himmelsbach und Dipl.-Ing. S. Darou für ihre Unterstützung bei der Projektarbeit bedanken und bei der Hilfe der praktischen Ausführung des Katalysatorscreenings und der Shiftreaktionsuntersuchung. Dipl.-Ing. H. Finkbeiner möchte ich danken für die wertvollen Tips auf dem Gebiet der Brennertechnik. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Dipl.-Ing. Szolak für den Wissenstransfer auf dem Gebiet der praktischen Reformerkenntnisse.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. Brill und Hr. Hojda von der Firma Krupp VDM für die wertvollen Informationen über die verwendeten hochwarmfesten Werkstoffe. Frau J. Painczyk von der Firma Hempel möchte ich danken für die Materialmuster und die Werkstoffdatenblätter, die Sie mir zur Verfügung gestellt hat.

Außerdem möchte ich mich bei all den Freunden und Kollegen bedanken, die mir geholfen haben den Aufenthalt in Freiburg so angenehm wie möglich zu gestalten.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau Beate danken für die Geduld und liebevolle Unterstützung während der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Motivation für die Verwendung von Bio-Ethanol in einem BZ-BHKW	4
1.2	Technische Spezifikationen der verschiedenen Brennstoffzellentypen	7
2	Darstellung der verschiedenen Verfahrensschritte zur Wasserstofferzeugung	14
2.1	Verfahren der industriellen Wasserstoffherstellung	18
2.2	Technische Ausführung von Reformerkonzepten	22
3.	Thermodynamische Betrachtung der Dampfreformierung von Ethanol	28
3.1	Spezifizierung der wichtigsten chemischen Reaktionsmechanismen	28
3.2	Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen der Dampfreformierung von Ethanol	30
3.3	Kohlenstoffbildung bei der Dampfreformierung von Ethanol	35
3.4	Thermodynamische Berechnungen der Wassergas-Shiftreaktion	37
3.5	Thermodynamische Berechnungen zum Brennstoffzellen-BHKW-Prozess	38
4	Katalysatorscreening für die Dampfreformierung von Ethanol	41
4.1	Stand der Technik bei der Ethanol-Dampfreformierung	43
4.2	Beschreibung der Versuchsanordnung für das Katalysatorscreening	48
4.3	Aufbau des Rohrreaktors für das Katalysatorscreening	51
4.4	Darstellung der Versuchsergebnisse des Katalysatorscreenings	54
4.5	Spezielle Reformierungsuntersuchungen am Nickelkatalysator G 90 B	67
5	Untersuchung der Kohlenmonoxid-Konvertierung	75
5.1	Versuchsanordnung für die CO-Konvertierung	76
5.2	Darstellung der Versuchsergebnisse der CO-Konvertierung	81
6	Untersuchung der Verbrennungsreaktion in einer porösen Schaumkeramik	91
6.1	Schadstoffbildungsmechanismen bei der Oxidationsreaktion	92
6.2	Motivation für den Einsatz der Porenbrennertechnik im Dampfreformer	94
6.3	Physikalische Eigenschaften des SiSiC-Porenkörpers (LigaFill)	100
6.4	Erläuterungen zum Aufbau des Porenbrenners	103
6.5	Darstellung der Porenbrennerversuchsergebnisse	107
7	Entwicklung des allothermen Reformers im kW-Leistungsbereich	117
7.1	Auslegung des Brenners	118
7.2	Vorversuche mit einem Dampfreformerprototypen	119
7.3	Auslegung des Ringspaltreformers	122
7.4	Konstruktive Ausführung des allothermen Reformers	123
7.5	Versuchsaufbau für die Untersuchung des Dampfreformers	125
7.6	Energiebilanz des allothermen Reformers	127
7.7	Exergetische Betrachtung des Reformierprozesses	145
8	Zusammenfassung und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	154
	Anhang	164

1 Einleitung und Problemstellung

Trotz aller Bemühungen um eine effiziente Energienutzung wird, bedingt durch die ansteigende Weltbevölkerung und den zunehmenden Grad der Industrialisierung der Schwellen- und Entwicklungsländer, der weltweite Energiebedarf im Zeitraum von 1990 bis 2020 von 12,9 Mrd. t SKE auf voraussichtlich 19,5 Mrd. t SKE ansteigen [1.0.1]. Die ökologischen Auswirkungen des anthropogenen Energieumsatzes und die Endlichkeit der fossilen und nuklearen Energievorräte machen den Einsatz von rationellen Energiegewinnungs-, -wandlungs- und -anwendungssystemen erforderlich.

Im Jahr 1995 hat Deutschland die Zusage gemacht, dass bis 2005 die CO₂-Emissionen um 25% gegenüber 1990 gesenkt werden. 1997 wurde anlässlich der internationalen Klimakonferenz im Kyoto-Protokoll manifestiert, dass die Emissionen der sechs wichtigsten Treibhausgase (CO₂, N₂O, CH₄, SF₆, PFC, HFC) im Zeitraum von 2008 bis 2012 um mindestens fünf Prozent gegenüber dem Niveau von 1990 reduziert werden, wobei die EU sich geeinigt hat, die von ihr zu reduzierenden Emissionsanteile aufzuteilen. Deutschland hat dabei einen Anteil von 21 Prozent übernommen.

Im Zeitraum von 1990 bis 1999 hat Deutschland seine CO₂-Emissionen um 15,3% verringert, wobei der größte Anteil der Modernisierung in den neuen Bundesländern zuzuschreiben ist. Die Industrie konnte in diesem Zeitraum ihre CO₂-Emissionen um 31% senken, während die Energiewirtschaft durch den Einsatz effizienter Technologien eine Reduzierung von 16,1% erreicht hat. In den Sektoren Haushalte (6%) und Verkehr (11,1%) erhöhte sich dagegen der CO₂-Ausstoß [1.0.2].

Neben der direkten Vermeidung von CO₂ Emissionen durch effizienteren Energieeinsatz können Erfolge aber auch durch eine Entcarbonisierung der Energieträger erzielt werden. Im Verlauf des letzten Jahrhunderts sank der relative Kohlenstoffanteil in den eingesetzten Energieträgern um 35 % [1.0.3]. Der vermehrte Einsatz von Wasserstoff als Energieträger würde diesen Trend weiter fortsetzen. In den nächsten zwei bis drei Dekaden wird die Energiebereitstellung für den mobilen und stationären Energiesektor nicht direkt durch Wasserstoff, sondern durch kohlenstoffhaltige Energieträger erfolgen [1.0.4]. Dabei werden relativ saubere Energieträger wie Erdgas, synthetische Kohlenwasserstoffe oder Alkohole zum Einsatz kommen.

Da noch keine Infrastruktur für eine ausgedehnte Wasserstoffenergieversorgung besteht, ist es für die Übergangsphase von den fossilen Energieträgern zur Wasserstoffwirtschaft wichtig, dass effiziente Wege und Technologien für die Energieumwandlung entwickelt werden. Dabei sollten diese Technologien es ermöglichen, die Kohlenwasserstoffverbindungen der verschiedenen Primärenergieträger (fossile Energieträger, Biomasse, Abfälle) so aufzubereiten, dass Sekundärenergieträger mit einem hohen Wasserstoffanteil oder direkt Wasserstoff entsteht. Als Intermezzo zwischen der heutigen, auf fossilen Energieträgern beruhenden, Energieversorgung und einer zukünftigen, weitgehend auf regenerativen Energiequellen basierenden, Wasserstoffenergiewirtschaft ist die Kopplung der Brennstoffzellentechnologie und der Wasserstoffherzeugung aus fossilen Brennstoffen mittels dezentraler Reformertechnologie ein Weg zur kurz- und mittelfristigen Reduzierung der Schadstoffemissionen (SO₂, HCl, NO_x, C_mH_n) und zur Reduzierung des Treibhausgases CO₂.

Im Bereich der stationären Energieversorgung verspricht die Brennstoffzellentechnologie im Vergleich zur konventionellen Kraft-Wärme-Kopplung (Gasmotoren, Gasturbinen) einige Vorteile. Speziell die PEM-Brennstoffzelle zeichnet sich durch folgende charakteristische Eigenschaften aus:

- gutes dynamisches Lastverhalten
- schnelles Anfahrverhalten
- Geräuscharm
- hoher elektrischer Wirkungsgrad insbesondere im Teillastbereich

die sie für den Einsatz in dezentrale Blockheizkraftwerken im kleinen Leistungsbereich auszeichnen. Ein weiterer Vorteil, der sich durch das gute Lastwechselverhalten ergibt, ist der mögliche Betrieb der Brennstoffzelle im Verbund mit fluktuierenden Energiewandlungssystemen (Photovoltaik, Windkraft).

Mit dem Ziel der Reduzierung der Treibhausgasemissionen ist 1998 im Weißbuch der EU-Kommission „Energie für die Zukunft — Erneuerbare Energieträger“ [1.0.3] festgelegt, dass der Anteil der Erneuerbaren Energie am Primärenergieaufkommen im Strom- und Wärmemarkt von 6% EU-weit (5% Deutschland) bis zum Jahr 2010 auf 12% (10%) zu erhöhen ist. Dabei soll der Anteil der Biomasse an der EU-weiten Energieversorgung von 1,9 EJ pro Jahr im Jahr 1997, was auf 4% der gesamten EU-Landfläche produziert wird, auf 3,8 EJ im Jahr 2010 gesteigert werden. Diese Steigerung von 1,9 EJ entspricht bei einer Substitution von Kohle einer CO₂-Emissionsreduzierung von 18% der gesamten anthropogen in der EU erzeugten CO₂-Emissionen von 1997, was einer Menge von 890 Mtc/a entspricht [1.0.5].

Das große Potential, das der Biomasse bei der Substitution der fossilen Energieträger für die Zukunft vorausgesagt wird, zeigen die unterschiedlichen Zukunftsprognosen, die in der Tabelle 1.1 dargestellt sind.

Tabelle 1.1: Zukunftsszenarien des jährlich verwendeten Biomasseenergiegehalts in EJ [1.0.6]

	Jahr 2025	Jahr 2050	Jahr 2100
Szenario	Energie der Biomasse [EJ]		
Shell (1996)	85	200 – 220	—
IPCC (1996)	72	280	320
Greenpeace (1993)	114	181	—
Johansson et al.(1993)	145	206	—
WEC (1993)	59	94 – 157	132 – 215
Dessus et al. (1992)	135	—	—
Lashof, Tirpak (1991)	130	215	—

Aufgabenstellung und Zielsetzung dieser Arbeit:

Das im Rahmen des, von der EU initiierten Förderungsprogramms Joule III (Non Nucleare Energy Program) 1997 gestartete Projekt (JOR3-CT97-174) Bioethanol I vereint mehrere der oben genannten Aspekte zu einer effizienten Rohstoffnutzung für die Energieerzeugung:

- Einsatz der Brennstoffzellentechnologie für die Energieumwandlung
- Nutzung der Kraft-Wärme-Kopplung zur gleichzeitigen Erzeugung von Strom und Wärme
- Einsatz von Biomasse in Form von fermentativ erzeugtem Ethanol als Kohlenwasserstoff zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases.

Infolge der durch die im Weißbuch, festgeschriebenen Erhöhung des Biomasseeinsatzes zur Energieerzeugung in der EU soll der Einsatz von Bioethanol als Brennstoff für ein PEM-Brennstoffzellensystem untersucht werden. Vorgesehen ist, die brachliegenden Agrarflächen der Europäischen Union unter energetischen Gesichtspunkten zu nutzen. Dabei soll auf fermentativen Weg aus landwirtschaftlichen Anbauprodukten Bioethanol gewonnen werden. Anschließend soll das Bioethanol über einen katalytischen Reformierungsprozess in einen wasserstoffreichen Produktgasstrom umgewandelt werden. Dieses Produktgas aus dem Dampfreformer wird nach verschiedenen Gasreinigungsprozessen (CO-Konvertierung, Druckwechseladsorption) dann als Brennstoffstrom in der PEM-Brennstoffzelle durch einen elektrochemischen Prozess direkt in elektrischen Strom und Wärme umgewandelt.

Am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE ist im Verlauf des Bioethanolprojektes der Reformierungs- und der CO-Konvertierungsprozess untersucht worden. Die Universität Duisburg hat den anschließenden Feinreinigungsprozess, der durch eine Druckwechseladsorptionsanlage realisiert werden soll, untersucht.

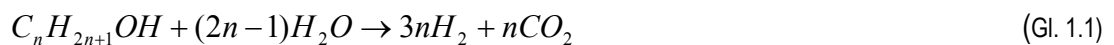
Während es sich bei den drei oben genannten Projektabschnitten um experimentelle Untersuchungen handelt, hat die Firma Nuvera, die für den Zusammenschluss der einzelnen Brennstoffzellenanlagenkomponenten wichtigen, Auslegungsdaten einer PEM-Brennstoffzelle geliefert. Außerdem ist eine Marktanalyse über die Anwendungsmöglichkeiten und die Markteinführung eines solchen Konzepts erstellt worden.

1.1 Motivation für die Verwendung von Bio-Ethanol in einem Brennstoffzellen-BHKW

Die Speicherung von Wasserstoff in chemischer Form in Kohlenwasserstoffen ermöglicht es beim Einsatz der Reformierungstechnologie, die positiven Effekte von flüssigen Brennstoffen im Bereich Energiespeicherung, -Lagerung und -Transport zu nutzen.

- Hohe volumenspezifische Energiedichte
- Einfache Speicherung (Atmosphärendruck, Umgebungstemperatur) und Transport des Kohlenwasserstoffs
- Energetisch günstige Druckerhöhung durch Pumpen

Speziell Ethanol ist, bedingt durch seinen relativ einfachen molekularen strukturellen Aufbau, im Allgemeinen einfacher zu reformieren, als andere Brenn- und Kraftstoffe. Im Vergleich zu anderen höhersiedenden, flüssigen Brennstoffen wird durch das hohe Verhältnis von H/C (= 3) bei der thermisch/chemischen Umwandlung relativ wenig CO₂ gebildet. Gegenüber langkettigen Kohlenwasserstoffen ist infolge des höheren H/C-Verhältnisses die Tendenz zur Kohlenstoffbildung nicht so ausgeprägt. Unter stöchiometrischen Verhältnissen wird bei der katalytischen Dampfreformierung von Ethanol 50% des Wasserstoffs aus dem reagierenden Wasserdampf erzeugt. Die folgende Gleichung zeigt die endotherme Reaktion bei der Dampfreformierung mit einem einfachen Alkohol.



Neben der Vergasung- und der Pyrolysetechnologie ist die Erzeugung von Bioethanol durch den Fermentationsprozess ein weiteres wichtiges Verfahren zur Nutzung der Biomasse für den Energiesektor. Dadurch, dass bei der Energieumwandlung das freigesetzte Kohlendioxid vorher beim Photosyntheseprozess gebunden worden ist, handelt es sich beim fermentativ gewonnenen Bioethanol um ein CO₂-neutrales Produkt. Außerdem zeichnet sich Bioethanol durch seine relativ einfache Handhabung (nicht toxisch, kein aggressives Medium) aus.

Bioethanol ist für die Zukunft ein wichtiger Energieträger. Neben dem Einsatz im Energiebereich, wo es zur Substitution von Erdgas oder Diesel in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen verwendet werden kann, wird es heutzutage schon als Treibstoff für die mobile Anwendung eingesetzt. Dabei kann es zum einen für die Herstellung von Ethyltertiärbutylether genutzt werden, oder es wird direkt mit herkömmlichem Benzin gemischt oder als reiner Kraftstoff verwendet. Erfahrungen auf diesem Gebiet wurden in den USA und Brasilien gesammelt, wobei 1995 in Brasilien fünf Mio. Fahrzeuge mit reinem Ethanol betrieben wurden und nochmals fünf Mio. Fahrzeuge mit Gasohol (:= 20% Ethanol / 80% Benzin). Ein wichtiger Vorteil bei der Nutzung von Ethanol in herkömmlichen Verbrennungsmotoren ist die bedeutend geringere Bildung von NO_x im Vergleich zu Benzin [1.1.1]. Ein weiterer Bereich für Bioethanol ist die chemische Industrie, wo Ethanol unter anderem als Ausgangsrohstoff für die Acetaldehyd- oder die Ethenherstellung genutzt wird.

Der Einsatz einer Tonne Bioethanol ermöglicht es die CO₂-Emissionen um 2,3 Tonnen zu verringern. Durch die Nutzung der gesamten brachliegenden Agrarfläche in den EU-Staaten (ca. fünf Mio. ha) kann, basierend auf dem Rohstoff Zuckerrübe für den Fermentationsprozess, mit einer

Bioethanolerzeugung von 24500 Mio. Liter Bioethanol gerechnet werden. Dies entspricht einem Energiegehalt von $521 \cdot 10^9$ MJ (basierend auf dem unteren Heizwert von Ethanol). Im Vergleich dazu könnten in den USA, wo ungefähr 20 - 30 Mio. ha Brache für die Bioethanolerzeugung eingesetzt werden können, 98000 Mio. Liter gewonnen werden, was einer Energiemenge von $2084 \cdot 10^9$ MJ entspricht. Damit ließe sich in der EU die CO_2 -Emission von 3628 Mio. Tonnen (1997; Gesamteuropa) um 44,5 Mio. Tonnen reduzieren.

Neben den folgenden synthetischen Herstellungsprozessen von Ethanol;

- direkte katalytische Hydratisierung von Ethen bei hohen Drücken und Temperaturen in Gegenwart von Phosphorsäure auf Kieselgel
- indirekte Hydratisierung von Ethen mit konzentrierter Schwefelsäure
- Hydrierung von Acetaldehyd an Nickel

gibt es auch die Möglichkeit, das Ethanol aus glucosehaltiger (Zuckerrohr, Zuckerrübe, Melasse) oder aus stärkehaltiger Biomasse (Mais, Reis, Kartoffel, Getreide, Zellulose) durch einen Fermentationsprozess zu erzeugen. Zuckerhaltige Pflanzen können direkt vergoren werden. Dagegen müssen bei stärkehaltigen Ausgangsprodukten die Kohlenhydrate zuerst auf biochemischen Weg anaerob durch Enzyme von Mikroorganismen abgebaut werden. Der Ethanolgehaltanteil in der Maische wird im Wesentlichen durch den Zuckergehalt des Ausgangsproduktes bestimmt. So kann bei der Fermentation von Melasse ein Ethanolanteil von ca. 13% erreicht werden, wogegen bei Gras nur ein Ethanolgehalt von 2% erzielt wird. Der maximal mögliche Ethanolgehalt, der durch den anerobischen Fermentationsprozess erreicht wird, ist auf 18% limitiert. Ein weiterer Ethanolanstieg hat eine Schädigung der Hefe-Mikroorganismen zur Folge, was die Ethanolausbeute limitiert. Außer den Hauptprodukten CO_2 und Ethanol entstehen bei der Fermentation Nebenprodukte in der Größenordnung von 4 – 5 Vol.-%, die hauptsächlich aus aliphatischen Carbonsäuren und höherwertigen Alkoholen bestehen (Ameisen-, Bernstein-, Benztrauben-, Essig-, Phosphorglycerin-, Milchsäure, Acetaldehyd, Glycerin, Kohlenhydrat-Phosphorsäureester, Methanol, Pentanol, Isobutanol) [1.1.2]. Diese Nebenprodukte sind bei der Erzeugung von Wasserstoff aus Bioethanol beachtenswert, da sie einen nachteiligen Einfluss auf die Langzeitaktivität des Katalysatormaterials, welches bei der Ethanolreformierung eingesetzt wird, haben können.

Am Beispiel von Zuckerrüben wird in der Abbildung 1.1 die energetische Bilanz der Ethanolerzeugung anhand eines Sankey-Diagramms dargestellt, wobei der agrartechnische und industrielle Aufwand berücksichtigt wird. Der Input kann mit 101,8 GJ/ha beziffert werden, wogegen der Output bei einem maximalen Wert von 207,9 GJ/ha liegt. Dieser Maximalwert wird allerdings nur erreicht, sofern eine Biovergasung der Rübenblätter und der Pressschnitzel berücksichtigt wird. Der eigentliche Energiegehalt des bei dem Fermentationsprozess gewonnenen Ethanols liegt bei 104,2 GJ/ha ($= 4890$ l/ha). Die durch den Photosyntheseprozess in der Pflanze gespeicherte flächenspezifische Energie wird mit 288 GJ/ha angenommen. Charakteristische Daten verschiedener Rohstoffe für den Fermentationsprozess zeigt die Tabelle 1.2.

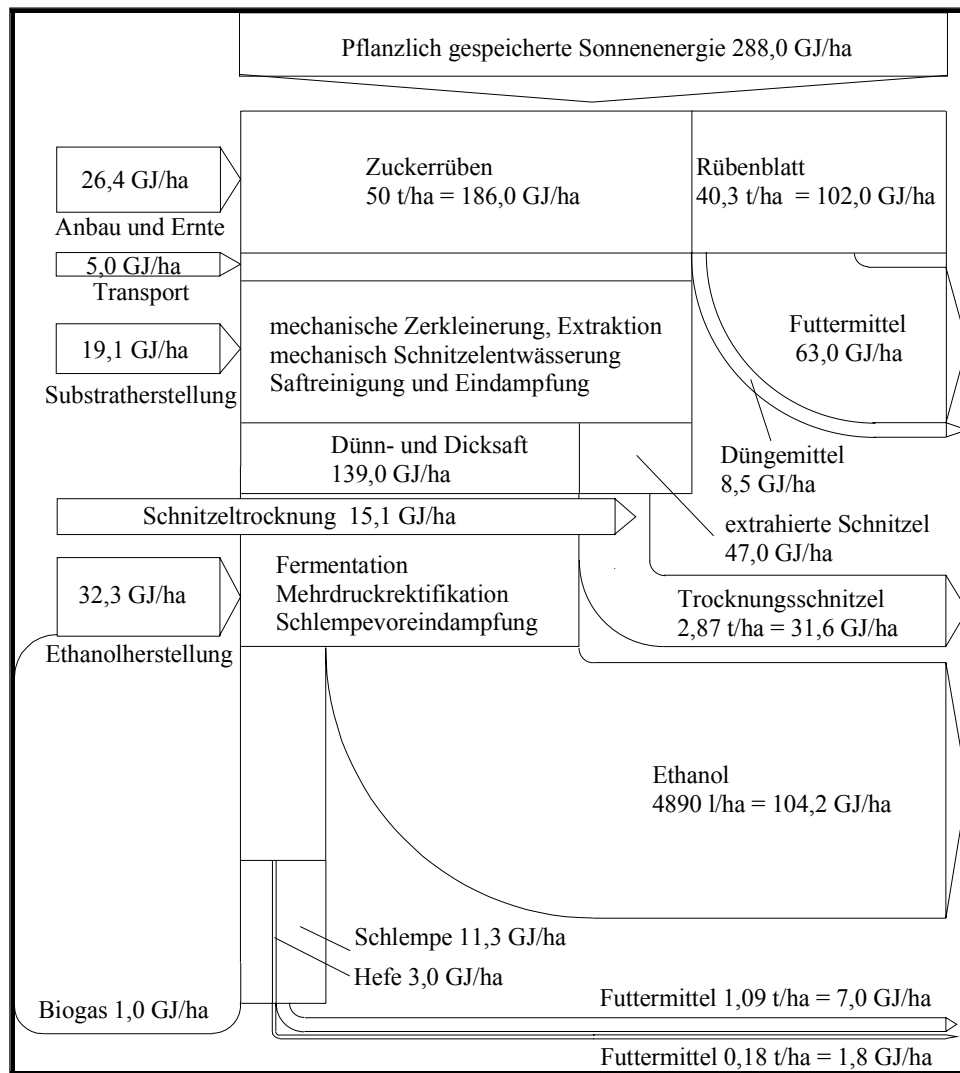


Abbildung 1.1: Sankey-Diagramm für die Energiebilanz bei der Ethanolherstellung [1.1.5]

Tabelle 1.2: Charakteristische Daten von Ausgangsstoffen für den Fermentationsprozess [1.1.3, 1.1.4]

Rohstoff	Rohstoff Ausbeute [t/ha]	Ethanol Ausbeute [l/t]	Zucker Ausbeute[t/ha]	Energie-Verhältnis	Bioethanolkosten [US\$/Liter]
Zuckerrohr	50	70	8 – 12	2,42	0,26
Zuckerrübe	50	98	6 – 8	1,76	0,3 - 0,4
Süße Hirse	35	86	7 – 12	2,23	0,2 - 0,3
Süße Kartoffel	15	125	2 – 5	1,7	0,99
Getreide	6	370	5 – 8	1,3	0,3 – 0,42
Weizen	-	-	2,5 - 4,5	-	0,77
Cassava	12	180	3	-	-
Holz	20	160	-	-	-
Molasse	-	280	-	-	-
Lignocellulose	-	-	9 – 22	-	0,45

1.2 Technische Spezifikationen der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Im folgenden Kapitel werden die unterschiedlichen Brennstoffzellenarten mit ihren Vor- und Nachteilen dargestellt. Vorab wird noch ein Vergleich der Brennstoffzelle mit herkömmlichen Energiewandlungssystemen bezüglich der thermodynamischen Gegebenheiten aufgeführt.

Vorteile der Brennstoffzelle im Vergleich zu herkömmlichen Energiewandlungssystemen zur Erzeugung von elektrischer Energie sind die geräuscharme Betriebsweise, die niedrige Schadstoffemission, sowie der relativ konstante Wirkungsgrad über den gesamten Leistungsbereich. Des Weiteren zeichnet sich die Brennstoffzelle durch einen einfachen modularen Aufbau aus, der eine flexible Variation der Leistungsgröße ermöglicht. Das gleichzeitige Anfallen von Wärme und Strom bei der Brennstoffzellentechnologie lässt sie besonders geeignet für die Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) erscheinen. In Abbildung 1.2 werden die Schadstoffemissionen (CO , NO_x und höhere Kohlenwasserstoffe) eines kommerziell erwerblichen Brennstoffzellen BHKW's auf Basis der phosphorsauren Brennstoffzelle mit den TA-Luft Grenzwerten herkömmlicher Gasmotoren- und Gasturbinen-BHKW's verglichen.

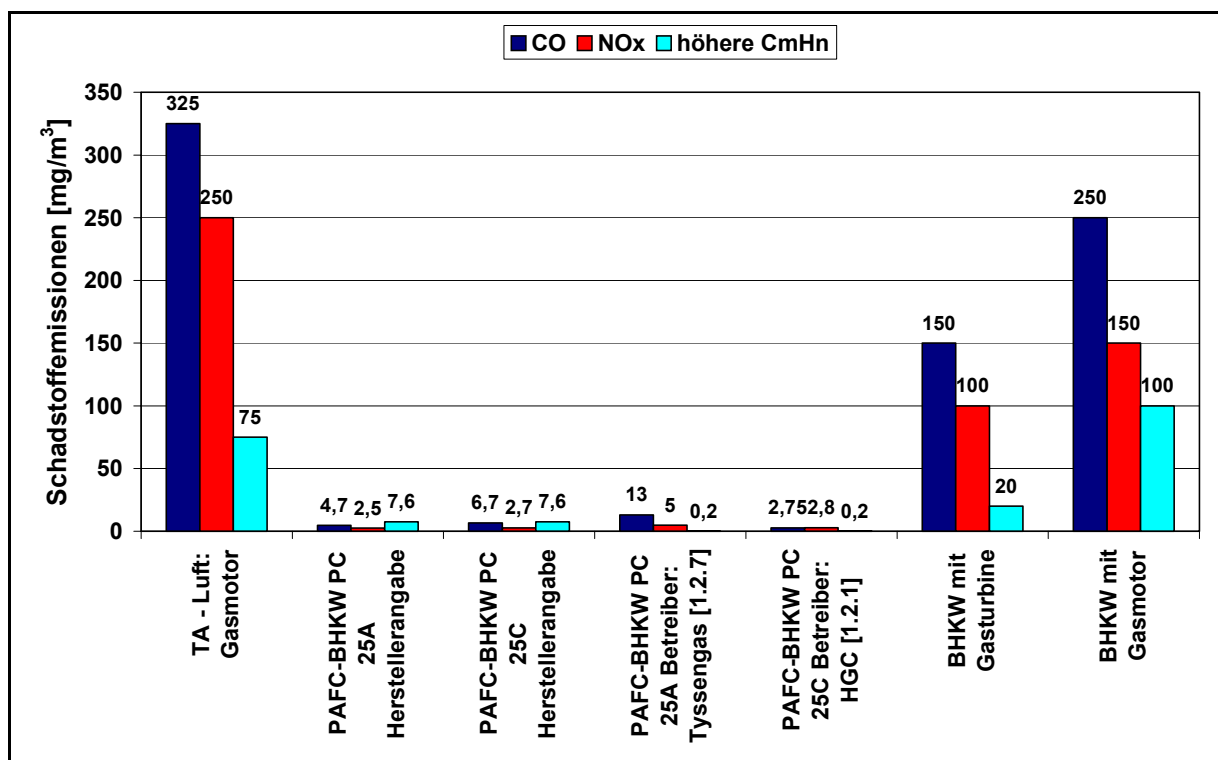


Abbildung 1.2: Schadstoff-Emissionen vom PAFC-BZ-BHKW im Vergleich zu Gasturbinen und Gasmotor betriebenen BHKW's [1.2.1]

Bei den Emissionswerten des PAFC-BHKW handelt es sich zum einen um Messdaten der Herstellerfirma ONSI und zum anderen um Demonstrationsprojekte der HGC Hamburger Gas Consult und Thyssengas. Die Emissionswerte des PAFC-BHKW werden auf 5% O_2 im trockenen Abgas bezogen. Es wird deutlich, dass bei der Brennstoffzellentechnologie im Vergleich zur Gasturbine die CO -Emissionen nur 1/25 und die NO_x -Emissionen 1/35 betragen. Im Vergleich zum Gasmotoren BHKW

können die Kohlendioxidemissionen bei der erdgasbetriebenen PAFC-Anlage um 25% reduziert werden [1.2.1].

Einen weiteren Vorteil der Brennstoffzellentechnologie verdeutlicht die Abbildung 1.3, die die Stromkennzahlen φ der unterschiedlichen KWK-Systeme darstellt. Die Stromkennzahl ist gemäß der Gleichung 1.2 das Verhältnis aus elektrischer Leistung und der bei dem Energiewandlungsprozess entstandenen Abwärme.

$$\varphi = \frac{P_{el}}{Q_{Ab}} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Da elektrische Energie exergetisch hochwertiger zu beurteilen ist als Wärmeenergie, ist in den meisten Anwendungsgebieten (industrielle KWK) eine hohe Stromkennzahl von Vorteil. Insbesondere die MCFC-Brennstoffzelle ist hier im Vorteil, da sie einen sehr hohen elektrischen Wirkungsgrad erzielt.

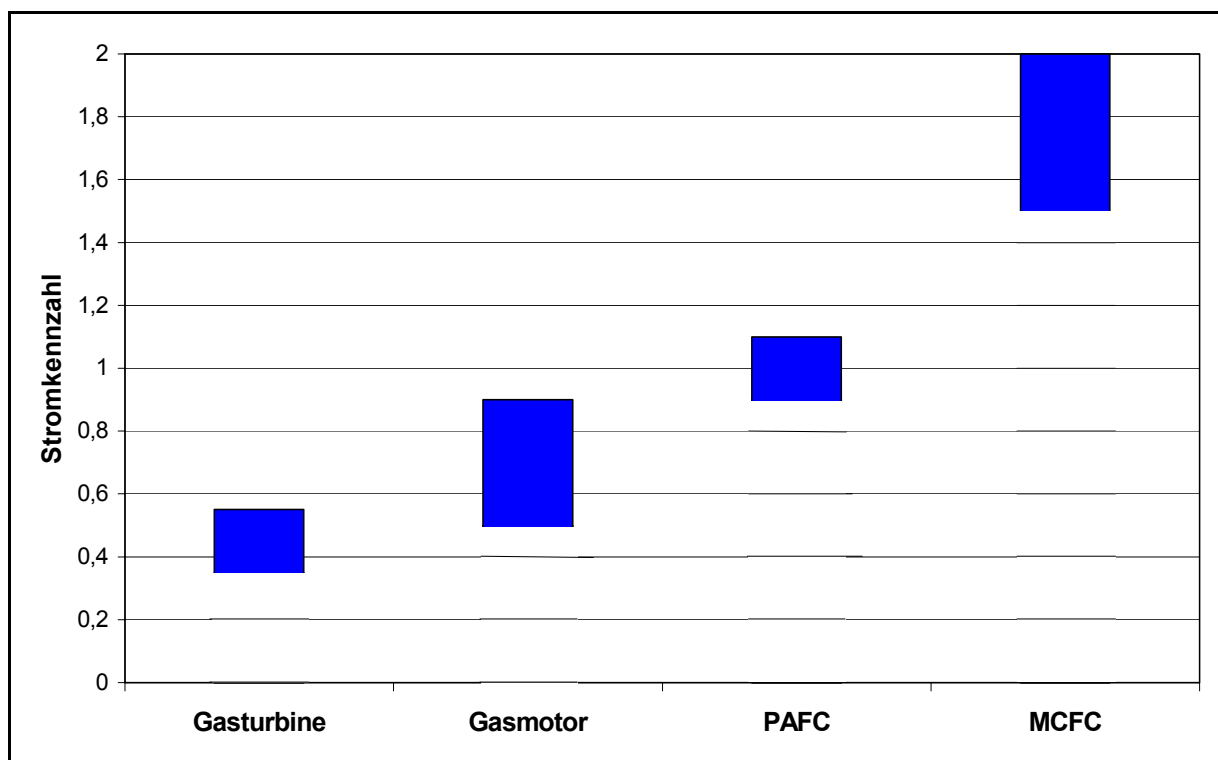


Abbildung 1.3: Stromkennzahlen der unterschiedlichen KWK-Technologien [1.2.2]

Charakteristische Daten für die verschiedenen KWK-Anlagen werden in der Tabelle 1.3 aufgezeigt. Durch Absinken des elektrischen Wirkungsgrades bei Gasmotoren (bis auf 75% bei 50% Teillast) und Gasturbinen (bis auf 85% bei 50% Teillast) im Teillastbereich, werden bei diesen Anlagentypen mehrere kleinere Module kombiniert, damit auch im Teillastbereich ein wirtschaftlicher Betrieb durch zu- oder abschalten ermöglicht wird [1.2.2].

Tabelle 1.3: Spezifische technische Daten von KWK-Anlagen [1.2.2]

	Gasmotor		Gasturbine	PAFC (ONSI PC25)
Brennstoff	Gas	Gas - Diesel	Erdgas	Erdgas
Modulgröße [kW]	150 - 2000	1500 - 5000	600 - 5000	200
Module pro Anlage	2-6	1-3	1-2	1
Elektr. Wirkungsgrad [%]	29 - 39	35 - 40	19 - 34	40
Gesamtwirkungsgrad (Hu) [%]	80 - 90	80 - 90	75 - 85	80 - 85

Die Alkalische BZ (AFC) gehört, wie die PEMFC und die PAFC, zur Gruppe der Niedertemperaturbrennstoffzellen, die im Temperaturbereich von 50 – 200 °C arbeiten. Die AFC zeichnet sich durch einen sehr hohen elektrischen Wirkungsgrad aus. Die Tabelle 1.4 zeigt die Zellspannungen von Laborbrennstoffzellen bei einer Stromdichte von 500 mA/cm² [1.2.1]. Einem kommerziellen Einsatz der AFC-BZ steht die Neigung der Elektrolyte zur Karbonatbildung entgegen, die deshalb den Betrieb mit Reformat ausschließt und den Betrieb mit Luft erst nach Entfernung des CO₂ ermöglicht.

Tabelle 1.4: Zellspannungen von Niedertemperatur-Brennstoffzellen; Stromdichte 500 mA/cm²

BZ-Typ	AFC	PEMFC	PAFC	DMFC
Zellspannung [mV]	910	800	400	< 400

Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) besteht aus einer kationenleitenden Polymerelektrolytmembran, den elektronenleitenden Diffusionsschichten, den katalytisch beschichteten Gasdiffusionselektroden und der Gasverteilerstruktur. Der Kontakt mit Wasser führt zur Dissoziation der Sulfonsäuregruppen (SO₃H) und somit zur Protonenleitfähigkeit. Ein Nachteil dieses Brennstoffzellentyps ist die niedrige Betriebstemperatur, die eine erhöhte Empfindlichkeit auf CO-haltiges Wasserstoff- oder Reformatgas zur Folge hat. Geringe Mengen von CO (> 20 ppm) führen zur Deaktivierung des Platinkatalysators der Anode, indem die CO Moleküle die aktive Katalysatoroberfläche blockieren und somit die Umsatzgeschwindigkeit des Wasserstoffs und letztendlich die Zellspannung herabsetzen. Dies führt dazu, dass neben der CO-Konvertierung noch eine Gasfeinreinigung im PEMFC-Anlagenprozess vorzusehen ist. Heutige Entwicklungen des Anodenkatalysators haben zum Ziel einen CO-toleranten Katalysator herzustellen. Durch Kombination von Platin und Ruthenium sind CO Konzentrationen von bis 100 ppm im Brenngas zulässig [1.2.3]. Vorteile dieses Brennstoffzellentyps sind, auf Grund der niedrigen Betriebstemperatur, das gute dynamische Last- und Kaltstartverhalten. So werden schon bei Raumtemperatur elektrische Wirkungsgrade von über 50% erreicht. Außerdem ist die hohe Leistungsdichte und die vergleichsweise niedrige thermische- und korrosive Beanspruchung der verwendeten Materialien charakteristisch für dieses System.

Wegen des guten dynamischen Lastwechselverhaltens und wegen des hohen Wirkungsgrads auch im Teillastbereich, wird die Entwicklung der PEM-BZ, insbesondere für den mobilen Einsatz, vorangetrieben. Infolge der hohen Leistungsspanne von einigen Watt für die Energieversorgung von portablen Computern bis zu einigen hundert kW eignet sich die PEM-BZ auch für die dezentrale stationäre Energieumwandlung. So entwickelt Alstom Ballard in einem Pilotprojekt ein erdgasbetriebenes 250 kW_{el} PEM-Brennstoffzellenaggregat mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 40% (LHV) und einem Gesamtwirkungsgrad von 80%, das von dem Berliner Energieversorgungsunternehmen BEWAG getestet wird [1.2.4].

Einsatzgebiete im stationären Bereich sind zum Beispiel für die KWK für Ein- und Mehrfamilienhäuser, Großbauten und Wohnsiedlungen zu sehen. Dieser Brennstoffzellentyp ist eine Alternative zu herkömmlichen Verbrennungsmotoren im mobilen Anwendungsfall und in Hinblick auf die militärische Anwendung für den Antrieb von U-Booten. Ein weiterer Einsatzbereich ist die Hochleistungselektronik, wie zum Beispiel Mobiltelefon, mobile Computer und mobile Funkereinrichtungen. Anforderung an die PEM-BZ sind für die Kraft-Wärme-Kopplung mindestens 50000 Betriebsstunden. Dabei darf sich die Zellspannung, ausgehend von einer Ausgangsspannung von 0,96 V nur um durchschnittlich 1 mV pro 1000 Betriebsstunden verringern. Dies bewirken Fremdstoffeinlagerungen, die die Leitfähigkeit der Membran und des Katalysators herabsetzen.

Die Phosphorsaure-Brennstoffzelle (PAFC) arbeitet bei einer Temperatur von ca. 200 °C mit konzentrierter Phosphorsäure (H_3PO_4) als protonenleitenden Elektrolyten. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht für Kohlenmonoxid in Richtung der Desorption. Aus diesem Grund ist im Gegensatz zur PEMFC bei der PAFC ein höherer CO-Gehalt (bis 1 Vol.-%) im Brenngas zulässig [1.2.5]. Des Weiteren zeichnen sich die Elektrolyten der PAFC aufgrund des sauren Charakters durch ihre CO_2 -Unempfindlichkeit aus. Die Entwicklung der PAFC für die stationäre Anwendung ist unter technischen Aspekten am weitesten Fortgeschritten. Es ist außerdem das einzige System, das zum jetzigen Zeitpunkt kommerziell erhältlich ist. Es handelt sich dabei um ein BHKW der Firma ONSI mit 200 kW elektrischer und 226 kW thermischer Leistung, das weltweit bis 1999 180 mal installiert worden ist [1.2.6]. Mit einigen Anlagen sind schon über 30000 Betriebsstunden absolviert worden.

Thyssengas hat einen 5 Jahre dauernden Langzeittest mit einem PAFC-BHKW Typ PC 25 A absolviert, um erste Erfahrungen auf den Gebieten Langzeitstabilität, Zuverlässigkeit, Wirkungsgrad, Emissionsverhalten und Wirtschaftlichkeit zu gewinnen. Die vorgesehene Laufzeit von 40000 h ist wegen Leckagen am Brennstoffzellenstapel auf 34000 h reduziert worden. Ein erhöhter Wirkungsgradabfall (2 – 4 %) ist durch die Bildung von Ammoniak (bis 9 ppm) bei der Gasaufbereitung aufgetreten. Dieses Problem entsteht beim Einsatz von Erdgas mit einem relativ hohem Stickstoffgehalt (10,74 Mol%). Dadurch bildet sich im BZ-Stack Ammoniumdihydrogenphosphat, welches die Sauerstoffreaktion der Kathode hemmt. Beim Einsatz von Erdgas mit einem Stickstoffanteil > 4 Vol.-% ist ein Ammoniakadsorptionsprozess vor die Brennstoffzelle zu schalten. Weitere Wirkungsgradreduzierungen sind hauptsächlich den Alterungserscheinungen in der Brennstoffzelle zuzuweisen, da die Degradationen des Zellen- und Gesamtwirkungsgrades in Abhängigkeit von der Betriebsdauer proportional verlaufen [1.2.7]. Diese Verluste werden begünstigt durch häufige An- und Abfahrzyklen.

In Hamburg sind vom Energieversorger HGC bis jetzt 2 Module vom Typ PC 25 C in Betrieb genommen worden. Die Investitionskosten liegen bei 4250 US\$/kW_{el} (frei ONSI; USA) und sind somit um mehr als Faktor 5 höher als bei konventionellen gasmotorbetriebenen BHKW's (ca. 750 €/kW_{el}), wobei für die Betriebskosten zukünftig mit weniger als 2 Pfennig pro kWh und die Wartungskosten mit 4,6 Pfennig pro kWh angesetzt werden müssen [1.2.1]. Nachteilig in der Praxis wirkt sich die Degradation der Zellspannung über die Betriebszeit aus.

Bedingt durch die Unempfindlichkeit der Hochtemperaturbrennstoffzellen auf CO und CO_2 und die höheren Betriebstemperaturen kann die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) mit Erdgas oder anderen kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen (Deponie-, Pyrolyse-, Bio-, Klärgas, Gas aus Kohle- oder Biomassevergasung) betrieben werden. Die

Gasreinigung beschränkt sich auf die Entfernung von Schwefel- und Halogenverbindungen im Brennstoff. Die hohen Betriebstemperaturen ermöglichen schnelle Reaktionskinetiken an der Anode und Kathode, wodurch ein Verzicht auf Edelmetallkatalysatoren ermöglicht wird. Gleichzeitig ist es möglich, die Brennstoffreformierung anodenseitig zellintern durchzuführen, welches konzeptionell einige Vorteile liefert:

- Die auf relativ hohem Temperaturniveau anfallende Brennstoffzellenabwärme kann direkt für die zellinterne Reformierung verwendet werden.
- Durch das hohe H_2 -Partialdruckgefälle infolge des direkten H_2 Verbrauchs in der BZ kommt es zur vollständigen Umwandlung des Kohlenwasserstoffs, selbst bei relativ niedrigen Reformierungstemperaturen
- Geringerer Kühlbedarf der BZ
- Da keine zusätzliche Brennstoffenergie für die Reformierung benötigt wird, sind maximale Systemwirkungsgrade möglich
- Vereinfachung der BZ-Anlage durch Einsparung des externen Reformers

Diese beiden Brennstoffzellentypen sind durch ihre hohen Betriebstemperaturen prädestiniert für die industrielle Kraft-Wärme-Kopplung – Erzeugung von Prozessdampf oder Hochtemperatur-Prozesswärme.

Durch die hohe elektrolytische Leitfähigkeit der Karbonatsalzschnmelze (CO_3^{2-} -Ionen) bei 650 °C, die für den Transport des Luftsauerstoffs von der Kathode zur Anodenseite verantwortlich ist, werden bei der MCFC schon in diesem Temperaturbereich relativ hohe Leistungsdichten erzielt. Allerdings eignet sich bedingt durch die hohe Betriebstemperatur dieser Zelltyp ausschließlich für den Grundlastbetrieb. Durch hohe Wärmespannungen und Phasenänderungen des Elektrolyts während des Anfahrbetriebs treten große Materialbelastungen auf, insbesondere da die Karbonatschnmelze hochkorrosiv ist. Durch die geringe Zyklenfestigkeit eignet sich die MCFC vornehmlich für eine kontinuierliche Fahrweise im Grundlastbetrieb. Erste Erfahrungen über eine Betriebsdauer von 5000 Stunden sind in Japan mit einem 1000 kW MCFC-Kraftwerk gesammelt worden [1.2.8]. Der Wirkungsgrad wird mit 46,1% angegeben, bei einer Degradationsrate des BZ-Stacks von 1%/1000 Stunden.

Seit 1996 liefert ein erdgasbetriebenes MCFC-Kraftwerk Strom ins örtliche Netz von Santa Clara (Kalifornien). Die Anlage besteht aus 16 Stacks mit jeweils 125 kW_{el}, die in 4 Modulen angeordnet sind. Der elektrische Wirkungsgrad beträgt 43,6% bei einer Gesamtlaufzeit von 5200 Betriebsstunden. Die thermische Energie wird für nachgeschaltete Heizungssysteme oder zur Brauchwasseraufbereitung genutzt [1.2.9].

In Minesota soll ein MCFC-Kraftwerk als Pilotanlage mit Deponiegas versorgt werden [1.2.10]. Durch die mögliche Nutzung der BZ-Abwärme für die interne Reformierung in der BZ kann im Vergleich zum System mit externer Reformierung der elektrische Wirkungsgrad um 5%-Punkte gesteigert werden.

Bei der Entwicklung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) werden zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt:

- röhrenförmige Zellanordnung (z.B. Siemens Westinghouse)
- planare Zellanordnung (z.B. Sulzer-Hexis)

Die Reinheitsanforderungen an das Brenngas sind im Vergleich zu den anderen Brennstoffzellenarten am geringsten. Durch die hohe Betriebstemperatur von 800 - 1000 °C sind die

Gastransportgeschwindigkeiten und die Grenzflächenkinetik sehr hoch, wodurch Leistungsdichten bis zu 350 mW/cm^2 bei 800°C [1.2.11] erreicht werden.

Bei dem röhrenförmigen Zellenkonzept strömt das Brenngas auf der Außenseite und die Luft innerhalb der Röhren. Mehrere Demonstrationsanlagen werden zur Zeit getestet.

Eine in Duiven (Niederlande) installierte SOFC-Anlage (Siemens Westinghouse), die $100 \text{ kW}_{\text{el}}$ liefert, erreicht bei Nennleistung einen Gesamtwirkungsgrad von 75%, wobei der elektrische Wirkungsgrad bei 47% liegt [1.2.12].

In Westervoort (Niederlande) wird seit 1998 gemeinsam von einem dänischen und niederländischen Energieversorgungsunternehmen (EDB/ELSAM) ein 14000 h dauernder SOFC-Anlagen-Feldtest (Siemens Westinghouse) mit einer elektrischen Leistung von 109 kW (AC; H_{U}) absolviert. Ein kontinuierlicher Betrieb ist seit 10000 h mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 46% ohne Degradationserscheinungen der BZ-Stacks möglich [1.2.13].

Eine Möglichkeit den elektrischen Wirkungsgrad noch weiter zu steigern, ist die Kopplung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Gas- oder Dampfturbine. So stellt Fuller [1.2.14] eine Aspen-Simulation vor, bei der eine 700 kW SOFC-Anlage mit einer 70 kW Mikroturbine kombiniert wird. Dabei wird zur Stromerzeugung eine Brennstoffausnutzung von 71% erreicht.

Das Potential der verschiedenen Kopplungsarten von Brennstoffzellen- und Mikrogasturbinentechnologie ($P_{\text{GT}} 20 - 50 \text{ kW}$) zur Stromerzeugung in kleinen dezentralen Kraftwerksanlagen zeigt Bohn [1.2.15] auf. Bei Ausnutzung der BZ-Abgaswärme für die rekuperative Vorwärmung der Gasturbinenluft steigt der Nettowirkungsgrad von 41,7% bei separatem Betrieb von SOFC und GT auf 52,7%. Gleichzeitig ändert sich das Leistungsverhältnis von SOFC:GT von 4:1 auf 8,7:1. Eine weitere Wirkungsgradsteigerung auf 56,6% wird durch die direkte Kopplung der beiden Prozesse erzielt, wobei der Enthalpiestrom des BZ-Abgases direkt in der Brennkammer genutzt wird. Das Leistungsverhältnis von SOFC und GT liegt im Bereich 4:1. Bei beiden Kopplungsarten wird die GT-Abgasabwärme zur Vorwärmung des Kathoden- und Anodeneingangsstroms genutzt. In einem Demonstrationsprojekt von RWE Power AG und der italienischen Stromgesellschaft ENEL wird ein druckaufgeladenes 320 kW SOFC Kraftwerk (Siemens Westinghouse) mit einer Mikrogasturbine gekoppelt, wodurch ein elektrischer Wirkungsgrad von 70% für die Energiewandlung erzielt werden soll.

Das planare Zellenkonzept der SOFC Technologie entwickelt Sulzer Hexis für die KWK in der dezentralen Hausenergieversorgung im Leistungsbereich von $1 - 10 \text{ kW}_{\text{el}}$. Bei dem dichtungsfreien Zellenaufbau werden die Interconnectoren zwischen den einzelnen Zellen als Wärmeaustauscher genutzt, die die zugeführte Reaktionsluft vorwärmen. Dem erdgasbetriebenen BZ-System wird ein Pre-Reformer vorgeschaltet, der die Abwärme des SOFC Abgases für die katalytische Spaltung der höheren Kohlenwasserstoffe und teilweise Umsetzung des Methans im Erdgas mit Wasserdampf nutzt. Das restliche Methan wird direkt intern im Anodenraum der Brennstoffzelle umgesetzt. Dieses System erreicht bei einer elektrischen Leistung von $1,5 \text{ kW}$ einen elektrischen Wirkungsgrad von 25%, der im Teillastbereich bis auf 40 – 50% ansteigt. Das Gesamtsystem erreicht einen Wirkungsgrad von 90% [1.2.16].

Die Tabelle 1.5 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen, ihre Betriebsparameter, den möglichen Einsatzbereich und deren Vor- und Nachteile.

Tabelle 1.5: Charakteristische Kenngrößen der verschiedenen Brennstoffzellentypen [1.2.17]

Typ	Elektrolyt	Temp °C	Besonderheiten	Wirkungsgrad
AFC	30%-ige Kalilauge (KOH)	60 – 120	Hoher Wirkungsgrad, jedoch nur für reinen Wasserstoff und Sauerstoff geeignet	Zelle: 60 – 70 % System: 62 %
PEMFC	Protonenleitende Polymermembran (Nafion, R117, Dow)	20 - 120	sehr flexibles Betriebsverhalten, hohe Leistungsdichte, niedrige Einsatztemperatur	Zelle: 5 - 68 % System: 43 - 58 % (Energie des Verdichters)
DMFC	Protonenleitende Polymermembran (Nafion, Dow)	80 - 130	direkte Verstromung von Methanol	Zelle: 20 - 30 %
PAFC	Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	160 – 220	Begrenzter Wirkungsgrad, Korrosionsprobleme	Zelle: 55 % System: 40 %
MCFC	Lithiumkarbonat (Li ₂ CO ₃) und Kalikarbonat (K ₂ CO ₃)	600 – 650	Komplexe Prozessführung, Korrosionsprobleme interne Reformierung	Erdgas: Zelle: 65 % System: 55 – 60 % (je nach Reformierung)
SOFC	Yttrium dotiertes Zirkondioxid (ZrO ₂)	850 – 1000	direkte Verstromung von Erdgas, Keramiktechnologie (hohe Temperaturen), interne Reformierung	Erdgas: Zelle: 60 - 65 % System: 55 % (interne Reformierung)

Typ	Brenngas	Oxidant	Gift	Inerte	Anwendungen
AFC	Reinstes H ₂	O ₂	CO ₂ , H ₂ S	-	Raumfahrt Verteidigungstechnik
PEMFC	H ₂	Luft / O ₂	CO< 10 ppm CH ₂ O < 0,5% CH ₃ OH<0,5%	N ₂ , CO ₂ , CH ₄	Fahrzeuge dezentrale Stromerzeugung (kleinere Anlagen)
DMFC	MeOH	Luft / O ₂		-	dezentrale Stromerzeugung, Kraft-Wärme-Kopplung
PAFC	H ₂ , Erdgas, Biogas, Kohlegas	Luft	CO< 1 Vol.-% N ₂ < 4 Vol.-% S<1 ppm Cl < 1 ppm NH ₃ < 0,2 ppm CH ₃ OH<0,05%	N ₂ , CO ₂ , CH ₄	dezentrale Stromerzeugung, Kraft-Wärme-Kopplung
MCFC	Erdgas, Biogas, Kohlegas, H ₂ ,	Luft	S< 1 ppm Cl< 1 ppm	N ₂ , CO ₂	zentrale und dezentrale Stromerzeugung, Kraft-Wärme-Kopplung
SOFC	Erdgas, Biogas, Kohlegas, H ₂ ,	Luft	S< 1 ppm Cl< 1 ppm	N ₂ , CO ₂	zentrale und dezentrale Stromerzeugung, Kraft-Wärme-Kopplung

2 Darstellung der verschiedenen Verfahrensschritte zur Wasserstoffherzeugung

Die wichtigsten verfahrenstechnischen Prozessschritte eines PEM-Brennstoffzellen-BHKW's werden am Beispiel des Bioethanol-Projektes JOR3-CT97-174 in der Abbildung 2.1 dargestellt. Das BHKW besteht aus der Gaserzeugung durch den allothermen Reformierprozess, dem CO-Konvertierungsprozess (HT- und NT-Shiftstufen), der anschließenden Feingasreinigung (Druckwechseladsorption (DWA)) und der eigentlichen PEM-Brennstoffzelle, die über einen elektrochemischen Umwandlungsprozess aus Wasserstoff elektrische Energie und Wärme erzeugt. Außerdem sind die Eduktstoffströme und die Produktgaszusammensetzungen der jeweiligen Prozessschritte bei einem S/C Verhältnis von 4 [mol_{H₂O}/atom_C] und einem Druck von 7 bar aufgeführt.

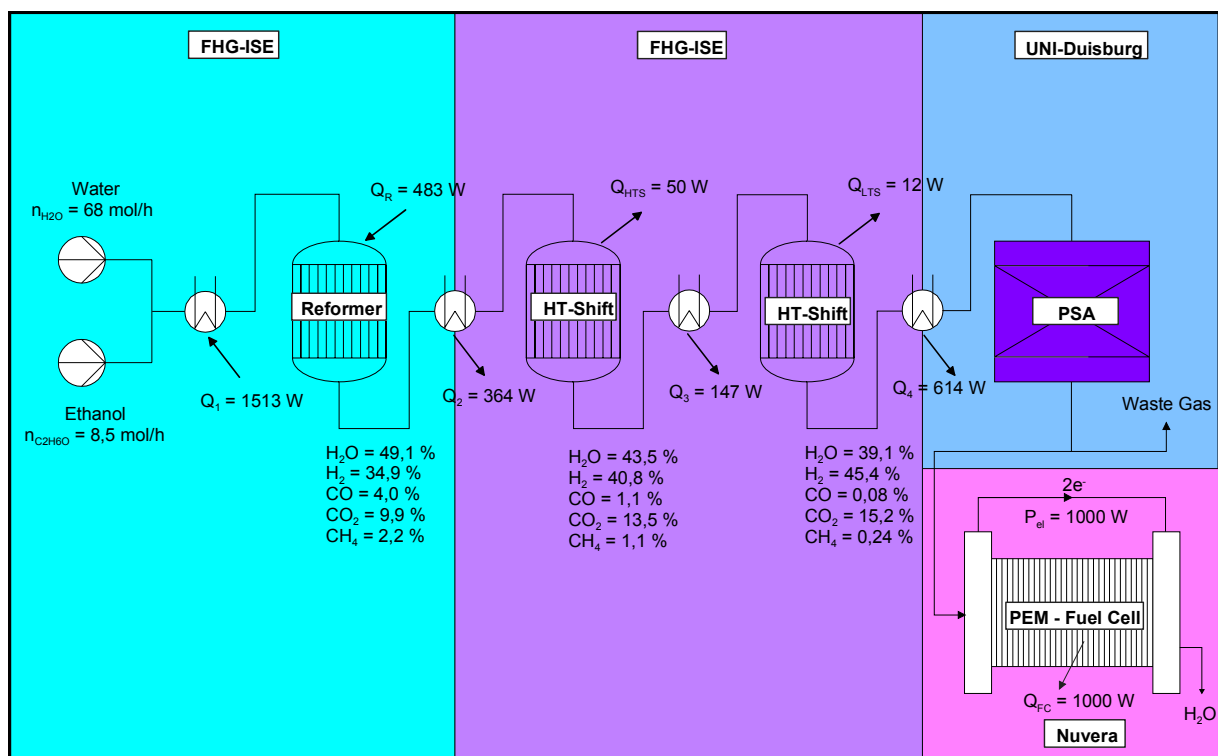


Abbildung 2.1: PEM-Brennstoffzellenanlage; $p = 7 \text{ bar}$; $S/C = 4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{atom}_C$ [2.0.10]

Vor dem eigentlichen Reformierprozess werden die Edukte im flüssigen Zustand auf das für die Druckwechseladsorption erforderliche Druckniveau gebracht. Durch die Druckerhöhung in der Flüssigphase kann man auf die ansonsten benötigte Verdichtung des Produktgases nach der CO-Konvertierung verzichten. Nach der Verdampfung der Edukte wird im Reformer durch eine endotherme, katalytisch unterstützte Reaktion ein wasserstoffreiches Produktgas erzeugt.

Da die PEM-Brennstoffzelle durch einen zu hohen CO-Gehalt im Brennstoff in ihrer Funktionsweise beeinträchtigt wird, muss sichergestellt sein, dass der CO-Gehalt des wasserstoffreichen Brennstoffzellengasstroms einen Wert von 20 ppm nicht überschreitet. Ansonsten würde eine Degradation des Platinkatalysators der Anode in der Brennstoffzelle allein durch die Belegung der aktiven Oberfläche des Anodenkatalysators mit CO-Molekülen einsetzen, was den Wasserstoffumsatz beeinträchtigt. Aus diesem Grund muss der Kohlenmonoxidgehalt nach dem Reformierungsprozess

zunächst durch die Wassergas-Shift-Reaktion reduziert werden. Dabei wird das CO aus dem Reformergasstrom durch einen katalytischen Prozess zu CO₂ aufoxidiert. Der CO-Gehalt im Reformierproduktgas kann durch die CO-Konvertierung bis auf 0,2 Vol.-% reduziert werden. Ein weiteres Absenken der Kohlenmonoxidkonzentration wird anschließend durch den Feingasreinigungsprozess realisiert. Bei der energetischen Nutzung von Wasserstoff in Verbindung mit der PEM-BZ kommen in Abhängigkeit vom Anwendungsfall unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Die katalytische selektive Oxidation wird in Verbindung mit dem mobilen Anwendungsfall bevorzugt, da sie bezüglich der volumen- und gewichtsspezifischen Anforderungen im Verkehrssektor am ehesten geeignet ist [2.0.1]. Zur Zeit werden zwei, für die selektive Oxidation von CO aktive, Katalysatortypen eingesetzt: Edelmetallkatalysatoren- und Übergangsmetalloxidkatalysatoren. Bei experimentellen Untersuchungen [2.0.2] hat sich Ruthenium als Promotor im Vergleich zu Platin mit der höheren Selektivität herauskristallisiert. Bei den Übergangsmetallkatalysatoren zeigt ein Kobaltoxid-Katalysator die höchste Aktivität und Selektivität für die CO Umsetzung zu Kohlendioxid [2.0.3].

Im Zusammenhang mit der Brennstoffzellentechnologie sind experimentell noch weitere Verfahren für die Reinigung des Reformatgases untersucht worden. So wird mit Hilfe einer Palladium/Silber-Membran ein relativ reiner Wasserstoffstrom schon während des eigentlichen Reformierprozesses erreicht. Der Palladiummembranreaktor ist eine Kombination aus Permeations- und katalytischen Reaktor. Es wird ein Wasserstoffreinheitsgrad von über 99% mit einer CO-Konzentration im Bereich von 10 ppm erreicht. Gleichzeitig kommt es durch den kontinuierlichen Wasserstoffabzug aus der Reaktionszone infolge des Partialdruckgefälles zwischen Katalysatoroberfläche und Gasphase zum Anstieg der Wasserstoffausbeute. Birdsell [2.0.4] hat im Vergleich zur herkömmlichen Ethanolreformierung, die erst bei ca. 700 °C eine hinreichend hohe Wasserstoffausbeuten erzielt, eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 500-550°C erreicht. Der Einsatz des Palladiummembranreaktors eignet sich speziell bei der Verwendung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, da ein höheres Druckpotential die Permeabilität durch die Membran fördert und dieses Druckpotential bei flüssigen Energieträgern mit relativ geringem energetischen Aufwand gegenüber gasförmigen Energieträgern zu realisieren ist. Nachteilig für das Palladium/Silber-Membrantrennverfahren wirken sich zusätzlich zu dem erforderlichen hohen Druckniveau die vergleichsweise hohen Kosten aus.

Weitere Möglichkeiten der Feingasreinigung zur Reduzierung des Kohlenmonoxids im Produktgas sind:

- Chemisorptive Anlagerung des Kohlenmonoxids an geträgertem CuCl [2.0.5]
- Elektrische Pulse an der Anode zur Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid [2.0.6]
- Diskontinuierliche CO-Feingasreinigung durch eine Eisenschwammreaktion [2.0.7]
- Selektive Methanisierung durch einen Ni-Al₂O₃-Katalysator [2.0.8]

Durch die Entwicklung eines CO-toleranten Anodenkatalysators wird versucht, den Feingasreinigungsprozess zu umgehen. Allerdings liegen bei Verwendung eines Pt/Ru-Mischkatalysators die über einen längeren Zeitraum maximal zulässigen CO-Konzentrationen nur im Bereich von 100 ppm [2.0.9], was eine Feingasreinigung zum jetzigen Zeitpunkt noch unverzichtbar macht.

In dem Bioethanolprojekt ist als Feingasreinigungsprozess die Druckwechseladsorption (DWA) vorgesehen. Aus Volumen- und Gewichtsgründen ist es sinnvoll, diese ebenfalls in der großtechnischen Wasserstofferzeugung eingesetzte Feingasreinigungstechnologie nur für den stationären Anwendungsfall einzusetzen. Um das dynamische Verhalten der Druckwechseladsorptionsanlage zu optimieren ist eine maximale Adsorptionstemperatur von 50 °C vorgesehen. Für die Adsorption ist ein

Druck von 7 bar erforderlich, während bei der Desorption mit einem Druck von 1,1 bar die maximale Adsorptionskapazität erreicht wird. Die folgende Tabelle 2.1 zeigt die Parameter für die Auslegung der DWA-Reaktoren für das Bioethanol-Projekt.

Tabelle 2.1: Auslegungsparameter für die Druckwechseladsorptionsanlage [2.0.10]

Gaskomponente	Molenstrom [mol/h]	Molanteil [%]	Partialadsorptionsdruck [bar]	Partialdesorptionsdruck [bar]
CO ₂	15,6	24,75	1,732	0,272
CO	0,22	0,35	0,025	0,004
CH ₄	2,0	3,2	0,224	0,035
H ₂	45,0	71,38	4,997	0,785
H ₂ O	0,22	0,35	0,025	0,004

Die reale Betthöhe $z_{ads,i,j}$ berechnet sich u.a. aus der Differenz der Adsorptions- und Desorptionsbeladung $X_{diff,i,j}$, der Adsorptionszeit t_{ads} und der Schüttungsdichte $\rho_{Schütt,j}$ gemäß Gleichung 2.1. Der Index i steht für die verschiedenen Gaskomponenten (CO, CO₂, CH₄) und der Index j für die verschiedenen Adsorbentien (Molekularsieb, Aktivkohle).

$$z_{ads,i,j} = \frac{4 \cdot n_i \cdot M_i}{X_{diff,i,j} \cdot \rho_{Schütt,j} \cdot \pi \cdot d_{ads}^2} \cdot t_{ads} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Die Beladungsdifferenz für die verschiedenen Gaskomponenten des Reformersproduktgases wird aus der Differenz zwischen der Beladung des Adsorptions- und des Desorptionsprozesses entsprechend Gleichung 2.2 berechnet.

$$X_{diff,ij} = X_{ads} - X_{des} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Beladung der Aktivkohle und des Molekularsiebs beim Adsorptions- und Desorptionszyklus zeigt Tabelle 2.2. Dabei adsorbieren die einzelnen Gaskomponenten bei einem Druck von 7,0 bar und desorbieren bei 1,1 bar. Die Temperatur der Adsorbentien während der Ad- und Desorptionsversuche beträgt 50 °C.

Tabelle 2.2: Beladung der Aktivkohle und des Molekularsiebs bei der Ad- und Desorption [2.0.10]

Gaskomponente	Beladung X [kg/kg]			
	Aktivkohle		Molekularsieb	
	Adsorption	Desorption	Adsorption	Desorption
CO	0	0	0,00057	0,00022
CO ₂	0,11377	0,04011	0	0
CH ₄	0,00317	0,00071	0	0

Die Auslegung der Adsorbensbetthöhe basiert auf der Annahme, dass Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle und Kohlenmonoxid nur am Molekularsieb adsorbieren. Die mit den Beladungsdifferenzen berechneten Betthöhen der Reaktorschüttungen sind in der Tabelle 2.3 aufgeführt. Mit einem

Sicherheitsfaktor von 1,8 berechnet sich die Gesamthöhe des Adsorbensbett zu 780 mm bei einem inneren Durchmesser von 150 mm. Damit ist das vorgegebene Längen-/Durchmesserverhältnis größer 5 eingehalten worden.

Tabelle 2.3: Schüttungshöhe der Adsorptionsbetten für die Druckwechseladsorptionsanlage [2.0.10]

Gaskomponente	Schüttungshöhe Aktivkohle [mm]	Schüttungshöhe Molekularsieb [mm]
CO	0	164
CO ₂	114	0
CH ₄	151	0

Übliche Druckniveaus für die Adsorption der Gaskomponenten CO, CO₂, CH₄ und H₂O von 30 bar können für die Reinigung des Bioethanolreformats wegen der eingeschränkten Wasserstoffausbeute bei hohen Reformierungsdrücken nicht vorgesehen werden. Die minimale Druckdifferenz zwischen Ad- und Desorptionsprozess liegt bei $\Delta p = 5,9$ bar, wobei die Gaskomponenten bei 7 bar adsorbieren. Die Adsorptionszeit beträgt 3 min, während die Gesamtzyklenzeit 12 min andauert. Für den diskontinuierlichen Ad- und Desorptionsprozess werden insgesamt 4 Betten benötigt, um einen kontinuierlichen Gasstrom zu produzieren.

Durch gestuftes Absenken des Druckniveaus während der Desorption in 3 Schritten (von 7 auf 6 auf 3,5 und letztendlich auf 1,1 bar) kann die Wasserstoffgewinnungsrate von 68,3 auf 70,2 % gesteigert werden. Die Wasserstoffgewinnungsrate R_{H_2} ist gemäß Gleichung 2.3 als das Verhältnis zwischen dem zur Brennstoffzelle abgeführten Wasserstoffvolumenstrom und dem, der PSA insgesamt zugeführten Wasserstoffstrom definiert.

$$R_{H_2} = \frac{V_{H_2, BZ}}{V_{H_2, gesamt}} = \frac{V_{H_2, gesamt} - V_{H_2, Desorption}}{V_{H_2, gesamt}} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

2.1 Verfahren der industriellen Wasserstoffherstellung

Die großtechnische Wasserstoffherzeugung bzw. Synthesegasherstellung (CO , H_2) basiert überwiegend auf der Aufspaltung von Erdgas in seine elementaren Bestandteile. Weitere wichtige Prozesse für die Wasserstoffherstellung sind die Vergasung von Fraktionen, die während der Erdölveredelung auftreten, und die Kohlevergasung. Haupteinsatzbereiche des Produktes Wasserstoff sind in folgenden Industriezweigen zu sehen:

- Chemische Industrie: Methanol- und Ammoniaksynthese
- Raffinerietechnologie: Veredelung von Schwerölen hin zu leicht siedenden Erdölfraktionen durch verschiedene Hydrierverfahren
- Metallurgische Industrie: Reduzierung von Eisenerzen oder von Edelstählen zur Erzeugung hoch reiner Metalllegierungen
- Energiesektor: Brennstoffeinsatz

Bei der technischen Realisierung der Synthesegasherstellung kommen drei Verfahren zum Einsatz:

Bei der Dampfreformierung (SR =: Steam Reforming) handelt es sich um eine allotherme katalytische Spaltung von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen (Pipeline-gas, leichte Destillate) mit Wasserdampf. Dabei wird die Wärme für die endotherme Reaktion indirekt von außen dem Prozess zugeführt.

Die Dampfspaltung von Methan wurde erstmals ab 1926 von der IG-Farbenindustrie in Ludwigshafen untersucht. Danach ist die Technik wegen hoher Erdgasvorkommen hauptsächlich in den USA zur Anwendung gekommen. Als aktive Katalysatoren eignen sich Nickel-, Kobalt- und Edelmetallkatalysatoren. Trotz der höheren Aktivität der Edelmetallkatalysatoren werden aus ökonomischen Gründen alkalihaltige hochtemperaturbeständige Nickelkatalysatoren beim Steam Reforming verwendet. Der Einsatz dieses Katalysators erfordert durch sein empfindliches Deaktivierungsverhalten bei Anwesenheit von Schwefel im Reformerproduktgas allerdings einen zusätzlichen Reinigungsprozess, die Entschwefelung des Kohlenwasserstoffs. Durch Zugabe von Dampf oder Wasserstoff wird der organische Schwefelanteil im Kohlenwasserstoff auf 10 ppm reduziert, indem der Schwefel zu H_2S umgewandelt wird. Dies wird anschließend katalytisch durch Zinkoxid oder adsorptiv durch Aktivkohle oder Molekularsieb entfernt [2.1.1].

Die Kohlenstoffbildung wird unter anderem durch ein ausreichend hohes Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis vermieden. Außerdem kann durch Dotierung der Nickelkatalysatoren mit geringen Mengen von Kaliumcarbonat die Acidität des Trägermaterials neutralisiert werden und gleichzeitig die Wasserdampf-Kohlenstoffreaktion an der Oberfläche katalysiert werden. Dadurch wird die minimal benötigte Menge an Wasserdampf gesenkt, was gleichzeitig den Energieeinsatz bei der Eduktvorwärmung verringert [2.1.2].

Bei höhersiedenden Kohlenwasserstoffen wird der eigentlichen Dampfreformierung ein Vorreformer vorgeschaltet, um durch gezielten Katalysatoreinsatz ein methanreiches Produktgas zu erzeugen (sog. Pre-Reforming).

Vorteil des SR ist die hohe Wasserstoffausbeute. Infolge der indirekten Wärmezufuhr und der aufzubringenden Verdampfungswärme des relativ hohen Wasseranteils im Edukt zeichnet sich das System durch ein schlechtes dynamisches Lastverhalten aus.

Ein generelles Reaktionsschema der Dampfreformierung von Paraffinen verdeutlicht die Abbildung 2.2. Experimentelle katalytische Crackversuche von Paraffinen haben gezeigt, dass grundsätzlich folgende 3 Hauptschritte für den Prozessablauf verantwortlich sind [2.1.3].

- Katalytisches Cracken und Dehydrieren und bei höheren Temperaturen zusätzlich thermisches Cracken \Rightarrow Bildung von niedermolekularen Olefinen, Methan und H_2
- Steam Reforming der primären Zwischenprodukte zu Wasserstoff und Kohlendioxid
- Gleichgewichtseinstellung von H_2 , CO , CO_2 , Methan und Wasserdampf

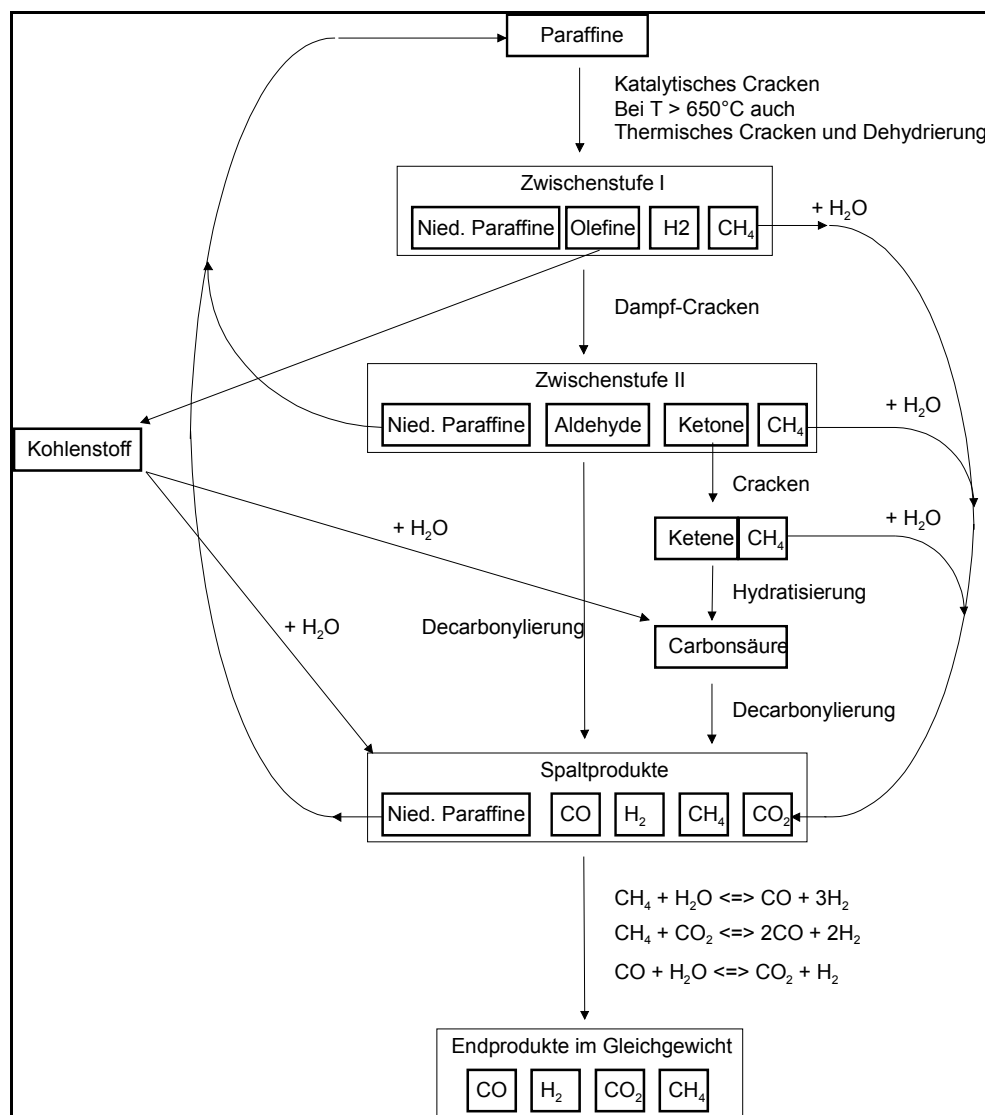


Abbildung 2.2: Allgemeines Reaktionsschema der Dampfreformierung von Paraffinen

Die Partielle Oxidation (POX) im herkömmlichen Sinn ist eine autotherme katalysatorfreie Spaltung unter Zugabe unterstöchiometrischer Mengen von Luftsauerstoff [2.1.4]. Durch die höheren Reaktionstemperaturen bei der POX, bis $1400^\circ C$ bei schwer siedenden Kohlenwasserstoffen, sind gewisse Mengen an Schwefelverunreinigungen im Kohlenwasserstoff tolerabel. Infolge des hohen Stickstoffanteils im Produktgas entsteht im Vergleich zur Dampfreformierung ein niederkaloriges

Produktgas. Durch Zugabe von Wasser kann der Wasserstoffgehalt im Reformat gesteigert werden. Des Weiteren kann durch Verwendung von Katalysatoren in speziellen Fällen die Reaktionstemperatur gesenkt werden [2.1.5]. Kommerzielle Verfahren der POX sind das Shell- und das Texaco-Verfahren [2.1.6].

Die autotherme Reformierung (ATR) ist eine Kombination aus Dampfreformierung und Partieller Oxidation und ist im großtechnischen Einsatz unter dem drucklosen BASF-Verfahren bekannt. Es handelt sich um eine katalytische Spaltung des Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf, wobei die benötigte Energie für die Spaltungsreaktion durch teilweise Oxidation der Einsatzprodukte, unter Zugabe von Luft oder Sauerstoff, direkt in der Reformierzone erzeugt wird. Der zugeführte Sauerstoffanteil entspricht einem unterstöchiometrischen Luftverhältnis von ca. 0,3-0,4.

Der Prozess der POX und der ATR zeichnen sich beide, infolge der direkten Wärmeherzeugung, durch ein kompaktes und leichtes Reformersystem aus. Außerdem überzeugen diese beiden Verfahren durch ein gutes Kaltstartverhalten und gutes dynamisches Verhalten auf Lastwechsel. Nachteilig ist der Stickstoffanteil durch die unterstöchiometrische Luftzugabe im Produktgas, der als Inertgas durch die komplette Prozessgaskette bis zur BZ mitgeführt werden muss.

Die Tabelle 2.4 verdeutlicht den Unterschied der Produktgaszusammensetzung bei den verschiedenen Synthesegasverfahren.

Tabelle 2.4: Reformierproduktgaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren [2.1.7]

Herstellungsverfahren	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	CO [%]	N ₂ [%]
Dampf-Reformierung	75 – 78	2 – 5	10 - 12	8 – 10	0
Autotherme Reformierung	32 – 36	0,2 - 4	8 - 10	9 - 11	48 – 52
Partielle Oxidation	24 - 34	0	0,6 - 2	14 - 18	43 - 52

Ein Verfahrensfließbild für die industrielle Wasserstoffherzeugung am Beispiel der Dampfreformierung von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen (z.B. Erdgas), wie er weltweit zu 40% hergestellt wird, zeigt die Abbildung 2.3.

Das entschwefelte Erdgas wird mit Wasserdampf zu einem S/C-Verhältnis von 2,5 vermischt. Dieses Eduktgas wird im Reformer in einem Temperaturbereich von 800 – 900 °C bei Verwendung eines Nickelkatalysators zu Synthesegas mit einem Methanrestgehalt von ungefähr 4 Vol.-% umgesetzt. Die CO-Konvertierung erfolgt mit einem Eisenoxid Katalysator im Bereich von 350 bis 430 °C, wobei der CO Gehalt im Reformatgas durch die Wassergas-Shiftreaktion auf wenige Vol.-% reduziert wird. Nach Abkühlen des wasserstoffreichen Produktgasstroms wird er in der Druckwechseladsorptionsanlage gereinigt. Zum Spülen der Adsorbensien werden ca. 15 Vol.-% des gewonnenen hochreinen Wasserstoffstroms (Reinheit > 99,9 Vol.-%) eingesetzt. Dieses Spülgas besteht zu 60 Vol.-% aus brennbaren Bestandteilen, deren Enthalpie für die Beheizung des Reformers genutzt wird. Die Wärmeströme, die beim Abkühlen des Produktgases auftreten und die Enthalpie des Abgases und der exothermen Wassergas-Shiftreaktion, werden für die Verdampfung des Wasserstroms und für die Vorwärmung des Erdgasstroms verwendet [2.1.9].

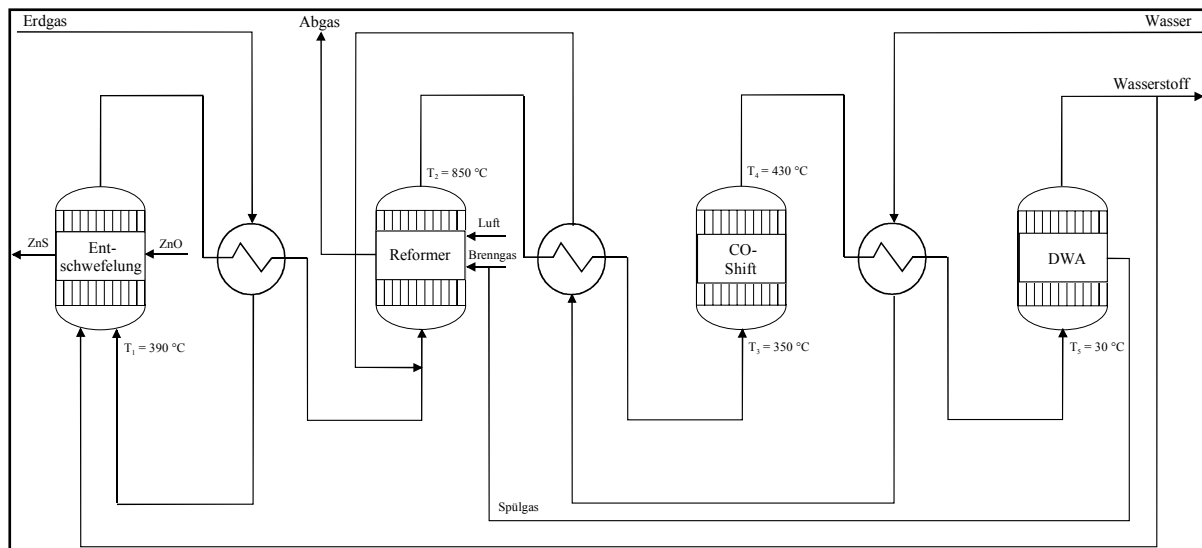


Abbildung 2.3: Prozessfließbild der Wasserstoffherzeugung am Beispiel des Steam Reforming [2.1.8]

Bei typischen Steam-Reformern sind die Katalysatorpellets in 6 – 12 Meter langen senkrechten Röhren, mit einem inneren Durchmesser von 70 – 160 mm und einer Wandstärke von 10 – 20 mm, angeordnet. Je nach Anlagenkapazität variiert die Anzahl der Röhren zwischen 40 und 400 Stück. Die Rohre, die aus hochtemperaturfestem Stahl (Nickelbasislegierung) gefertigt sind, werden von außen durch Brenner beheizt, die in unterschiedlichster Weise im Feuerraum angeordnet sein können — hängend an der Decke, stehend am Boden oder radial an den Wänden. Auch wenn es thermodynamisch für die Bildung von Wasserstoff ungünstig ist, wird der Reformierprozess üblicherweise bei einem Druck von 30 bar betrieben, um somit eine höhere volumenspezifische Ausbeute zu erzielen. Um den Druckverlust über der Katalysatorschüttung zu reduzieren sind die Pellets teilweise als Hohlzylinder ausgeführt. Der maximale Wärmestrom wird begrenzt durch die maximal zulässige Wandtemperatur. Ein Überschreiten der maximalen Wandtemperatur um 10 K kann die Einsatzdauer der Rohre um 30 % reduzieren. Die mittlere Wärmestromdichte über die Rohrwandung beträgt 45 – 90 kW/m² [2.1.10].

2.2 Technische Ausführung von Reformerkonzepten

Im Folgenden werden Reformerkonzepte für die Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases für einen möglichen Einsatz in der Brennstoffzellentechnik vorgestellt. Bei den verschiedenen Varianten handelt es sich zum einen um kommerzielle Reformer, die als Ausgangsstoff Erdgas zur Wasserstofferzeugung verwenden. Bei den experimentellen Reformern werden Konzepte vorgestellt, die neben gasförmigen auch flüssige Kohlenwasserstoffe oder feste Brennstoffe als Edukt für die Reformierung vorsehen.

Der Heat-Exchange-Reformer der Firma Haldor Topsoe ist zur Versorgung eines PAFC- Kraftwerks (Westinghouse) mit einer elektrischen Leistung von 7,5 MW konzipiert worden. Der Reformer wird mit Erdgas, Propan oder Naphta betrieben. Das in der Abbildung 2.4 dargestellte Reformermodule erzeugt einen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidstrom von 982 m³/h, was einer thermischen Leistung von 2950 kW entspricht, die in der Brennstoffzelle zu einer elektrischen Leistung von 1250 kW umgewandelt wird.

Der Reaktor wird durch einen zentral angeordneten Flammenbrenner mit Wärme versorgt. Der eigentliche Reformerbereich teilt sich auf in zwei seriell geschaltete Katalysatorschüttungen, die in Ringspaltrohren angeordnet sind.

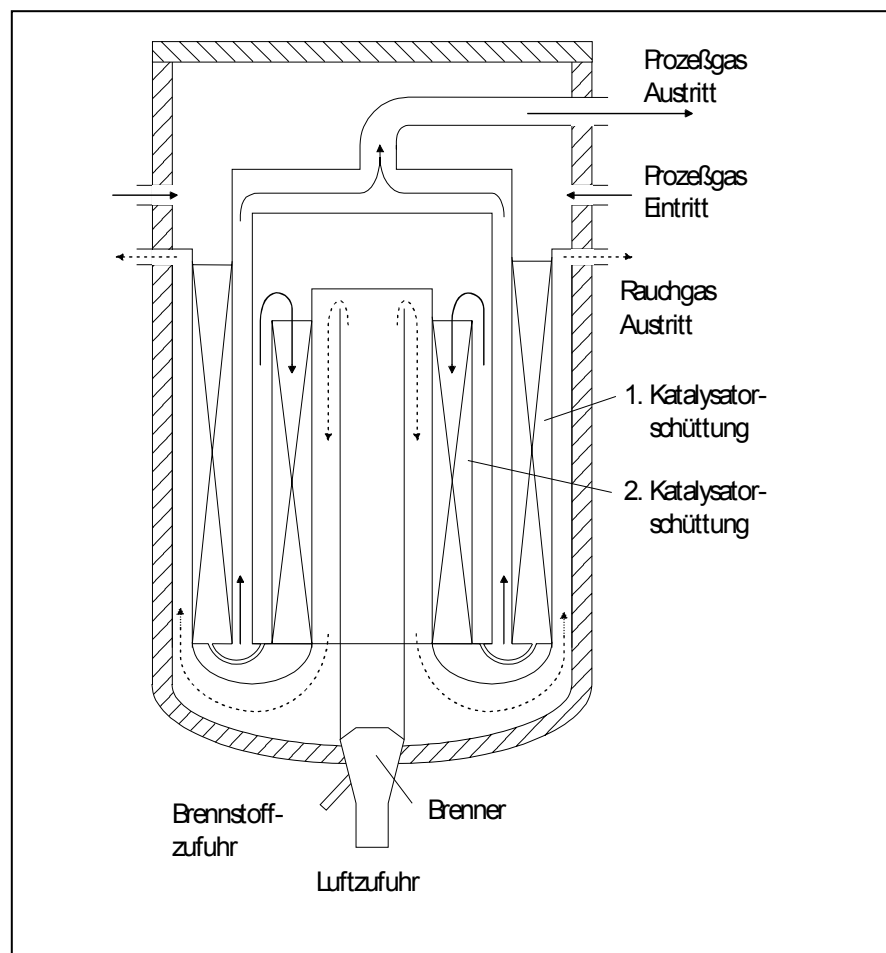


Abbildung 2.4: Heat Exchange Reformer (Haldor Topsoe) [2.2.1]

Das Reformereduktgas, bestehend aus Erdgas und Wasserdampf, durchströmt zuerst die äußere Katalysatorschüttung von oben nach unten. Dabei wird die benötigte Reaktionswärme auf der Innenseite des Ringspalts vom Rauchgas und auf der Außenseite vom Reformierproduktgas aus der zweiten Reformierstufe im Gegenstrom übertragen. Danach strömt das Reformierproduktgas der ersten Reformierstufe über mehrere Verbindungsrohre in die zweite Reformierstufe. Die zweite Katalysatorschüttung wird innen sowohl durch Strahlungswärme als auch konvektiv durch Rauchgas erwärmt. Damit ein möglicher Hot Spot der Reaktorwände am Reformiergasaustritt vermieden wird, strömt das Rauchgas im Verhältnis zum Reformierproduktgas im Gleichstrom. Außen wird die innere Katalysatorschüttung von dem Produktgas aus der ersten Reformierstufe im Gegenstrom erwärmt. Durch die zwei thermisch entkoppelten Katalysatorschüttungen wird der energetisch günstige Effekt des Pre-Reforming genutzt. Dabei wird die sensible Wärme des Abgases bzw. des Reformierproduktgases für die erste Reformierstufe, die auf einem relativ niedrigen Temperaturniveau arbeitet, verwendet. Die Tabelle 2.5 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Kenndaten des Heat-Exchange-Reformers.

Tabelle 2.5: Kenndaten eines Heat-Exchange-Reformer-Moduls [2.2.2]

Eduktstrom	Erdgas	
Lastvariation	25 – 100	%
Thermische Leistung (1 Modul)	2950	kW
Volumenstrom ($H_2 + CO$)	982	Nm ³ /h
Volumenstrom Eduktgas	753	Nm ³ /h
Volumenstrom Brennergas	436	Nm ³ /h
Luftzahl Brenner	$2 < \lambda < 3$	

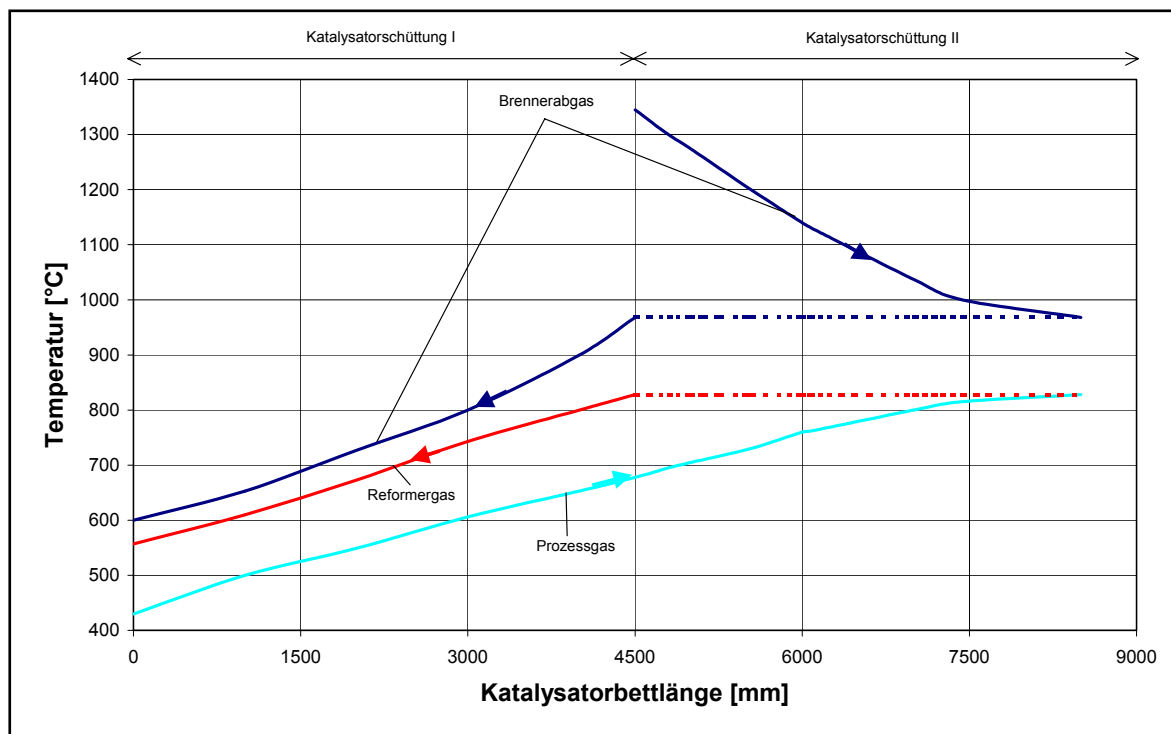


Abbildung 2.5: Temperaturprofil des Heat Exchange Reformers [2.2.3]

Die obige Abbildung 2.5 zeigt das Temperaturprofil des Prozessgases in den beiden Katalysatorschüttungen und die Abkühlung des Rauchgases und des Reformatgasstroms. Es verdeutlicht die Gleichstromführung des Rauchgases und des Prozessgases im Hochtemperaturbereich der Katalysatorschüttung und den Gegenstrom im kälteren Bereich der Festbetschüttung. Durch den inneren Wärmeaustausch wird das Rauchgas bei der Wärmeübertragung auf die beiden Reformierzonen von etwa 1350°C, direkt nach dem Brenner auf 600°C, am Reaktoraustritt abgekühlt. Außerdem verringert sich die Temperatur des Reformergases von ca. 830°C auf 560°C.

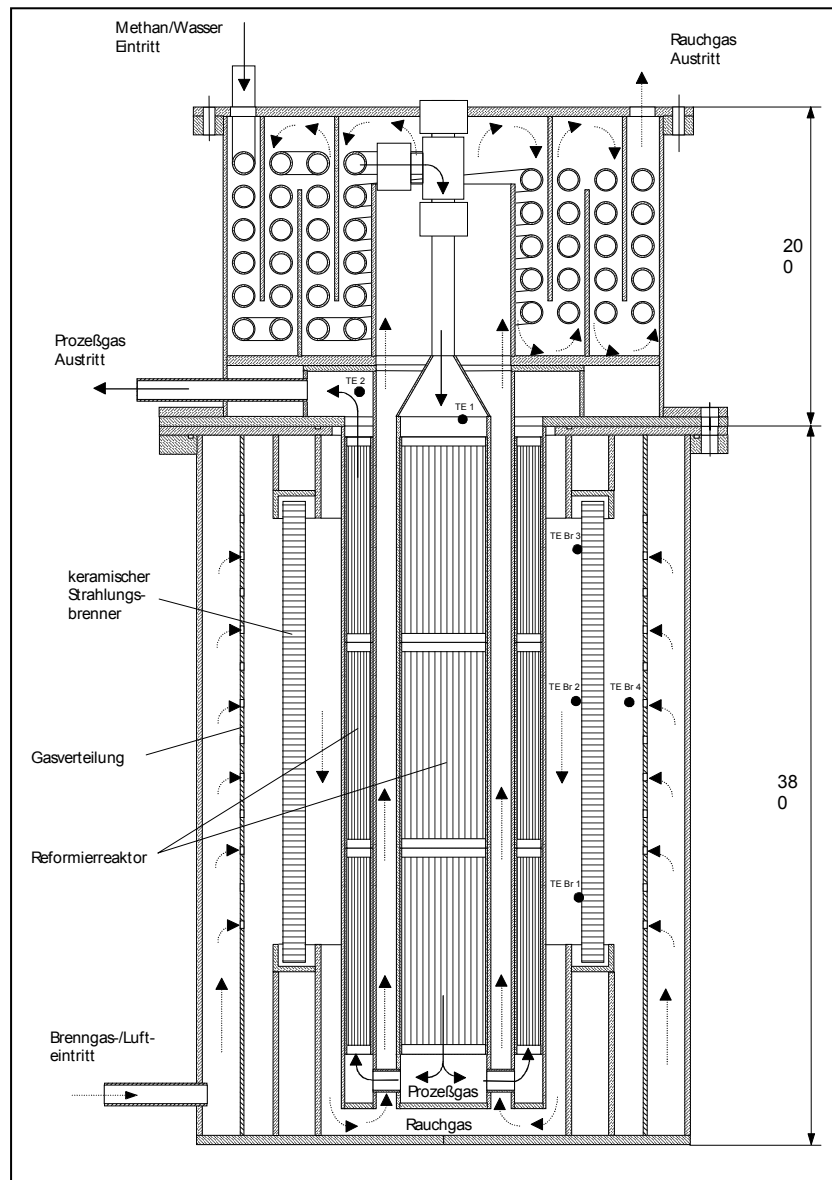


Abbildung 2.6: Allothermer Methanreformer bis 15 kW Wasserstofferzeugung [2.2.4]

Im Rahmen der Entwicklung einer PEM-Brennstoffzellenanlage wurde am Fraunhofer Institut ISE ein Methanreformer konzipiert. In der Abbildung 2.6 ist die konstruktive Ausführung des allothermen Reformers schematisch dargestellt. Der modular aufgebaute Reformer besteht aus drei Hauptkomponenten:

- Strahlungsbrenner; bestehend aus oktaederförmig angeordneten keramischen Lochplatten einschließlich der Brennstoff-/Luftzufuhr
- Reformierzone unterteilt in 2 Bereiche: einen Rohrreaktor und Ringspaltreaktor. Beide Reaktoren sind mit einer Wabenstruktur versehen, wobei durch katalytisch beschichtete Metallfolien kleine parallel verlaufende Kanäle gebildet werden
- Rohrwendel-WT; für die Verdampfung des für die Dampfreformierung notwendigen Wassers und für die weitere Erwärmung der beiden Eduktströme.

Reformer und Strahlungsbrenner bilden eine kompakte Schweißkonstruktion, wobei die beiden Reformerrohre nach unten frei hängend angeordnet sind, so dass durch thermische Ausdehnung verursachte Verspannungen und Werkstoffbeanspruchungen vermieden werden. Der Rohrwendelwärmeaustauscher ist über eine verschraubte Flanschverbindung mit der Reformer-/Brennereinheit verbunden. Das Methan-/Wassergemisch tritt oben in die Rohrwendel ein und wird durch den Enthalpiestrom des Brennerabgases, welches die Wendel außen umströmt, auf etwa 500 °C aufgeheizt, bzw. das Wasser im Eduktstrom verdampft.

Danach tritt das Methan-/Wasserdampfgemisch in die zentrisch angeordnete katalytisch beschichtete Wabe – die erste Reformierzone – ein. Anschließend wird das Reformergas über sechs Rohrstutzen in die zweite Reformierzone geführt, wo es eine katalytisch beschichtete Ringspaltwabe durchströmt. Die Wärmezufuhr in die erste Reformierzone erfolgt von außen über den im Gegenstrom geführten Brennerabgasstrom, der gleichzeitig auch die Ringspaltreformierzone von innen mit Wärme versorgt. Gleichzeitig wird die zweite Zone von außen durch Strahlungswärme und konvektiv übertragene Wärme des Brennerabgases versorgt. Tabelle 2.6 zeigt die wichtigsten Kenndaten des Methanreformers, einschließlich der charakteristischen Größen für die Reformerwabenstruktur.

Tabelle 2.6: Charakteristische Daten des Methanreformers [2.2.4]

Reformer		
Höhe des Reformers (incl. Rohrwendel-WT)	580	mm
Durchmesser des Reformers	200	mm
Werkstoff des Reformers	1.4841, 1.4828; 1.4571	
Maximale Wasserstoffleistung	15	kW
Brenner		
Maximale Brennstoffleistung	12,75	kW
Flächenbezogene Leistungsdichte	4 – 10	W/cm ²
Luftzahl	1,5 – 2,0	
Werkstoff der Lochplatten	MgO; SiO; Al ₂ O ₃	
Katalytisch beschichtete Wabe		
Oberflächenbezogene Zelldichte	62	Zellen/cm ²
Werkstoff des Wabenmantels	1.4828	
Werkstoff der Matrix	1.4767	
Geometrische Oberfläche pro Matrixvolumen	3,7	m ² /dm ³
Washcoat	γ-Al ₂ O ₃	
Promotoren	Seltenerdoxide	
Aktive Komponente pro Matrixvolumen	1,5 (Pt)	g/dm ³

In Verbindung mit der allothermen Wirbelschichtvergasung von Biomasse (Holz, organische Reststoffe) stellt Heine [2.2.5] ein Konzept eines Heatpipe-Reformers, mit dem Ziel, das wasserstoffreiche Produktgas in einer Brennstoffzelle oder Gasturbine einzusetzen, vor. Als Einsatzstoff für diesen in Abbildung 2.7 dargestellten Reformertyps sind feste Brennstoffe, wie zum Beispiel Holzpellets vorgesehen. Der zu vergasende Festbrennstoff wird über die Falleitung (1) in die Vergaserzone (2) gefördert, wo der Ausgangsstoff teilweise pyrolytisch zu Synthesegas umgesetzt wird. Danach strömt das Produktgas über eine Filterkammer (3), in der, durch eine Sandschüttung Restkoks, Asche- und Teerpartikel aus dem wasserstoffreichen Gasstrom abgesondert werden. Neben den nicht umgesetzten Kohlenstoff- und Teerpartikeln wird auch ein Teil des erzeugten Synthesegases zur Wärmeerzeugung in der Brennkammer (4) verwendet. Der Wärmetransport aus der Brennkammer in die Vergaserzone erfolgt über die senkrecht angeordneten Heatpipes (5). Die thermische Leistung des Reformertyps liegt bei 200 kW.

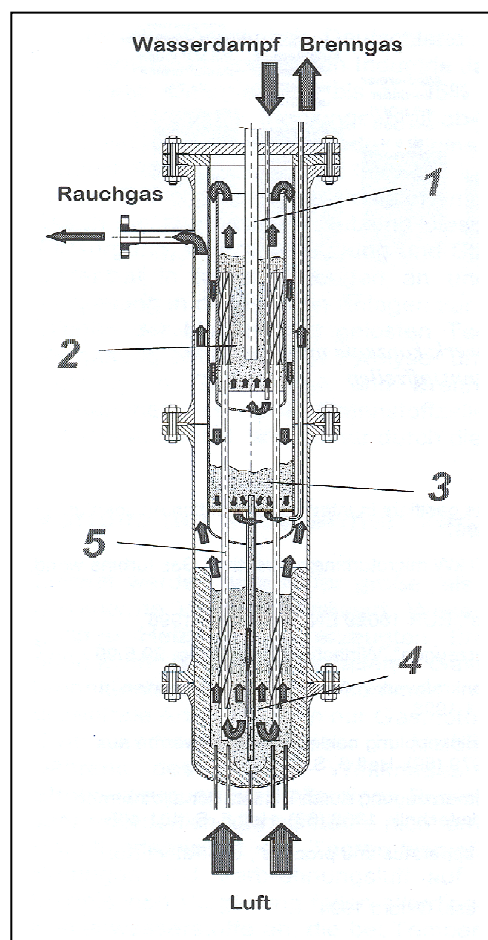


Abbildung 2.7: Heatpipe Reformer (TU München) [2.2.5]

Auf einen vollständigen Umsatz des Brennstoffes in der Vergaserzone kann verzichtet werden, da die nicht umgewandelten Kohlenstoff- und Teerpartikel als Brennstoff in der Brennkammer thermisch genutzt werden. Der Vorteil der Verwendung von Wärmerohren, in Verbindung mit der Reformertechnologie, ist die hohe volumenspezifische Wärmedichte, resultierend aus dem

Phasenwechsel des Wärmeträgermediums, die von der exothermen Brennerzone in die Reformierzone übertragen wird. Der Wärmedurchgangskoeffizient wird durch den Wärmeübergang in der Wirbelschicht der Reformierzone bestimmt, da der durch den Phasenwechsel hervorgerufene Wärmeübergang um den Faktor 10 höher als auf der Außenseite des Wärmerohres ist.

Ein von der Universität Stuttgart [2.2.6 + 2.2.7] entwickeltes Konzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen wird in der Abbildung 2.8 dargestellt. Dabei durchströmen die beiden Stoffströme, Reformiergas und Brenngas, räumlich getrennt die Mikrostrukturkanäle einer monolithischen Keramikwabe im Gegenstrom. Es grenzt jeweils ein Kanal für das Reformiergas direkt an einen Kanal für das Brenngas (schachbrettartig). Durch diese abwechselnde Anordnung der Zonen von endothermer Synthesegasreaktion und exothermer Oxidation wird eine räumlich stark konzentrierte Wärmeübertragung realisiert. Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit ist, dass das Gesamtsystem leicht exotherm ist. Die Kanalwände der Mikrostruktur sind sowohl für die Verbrennungs-, als auch für die Reformierreaktion mit einem Palladium-Katalysator beschichtet. Der Monolith selbst besteht aus Aluminiumoxid und hat einen quadratischen Strömungsquerschnitt von 152 x 152 mm bei einer Gesamtlänge von 300 mm. Die Kantenlänge der quadratisch ausgebildeten Kanäle beträgt 2,5 mm. Durch das Gegenstromkonzept und die stark endotherme Reformierreaktion wird das Temperaturmaximum, ausgehend vom Reformat, stromabwärts erreicht.

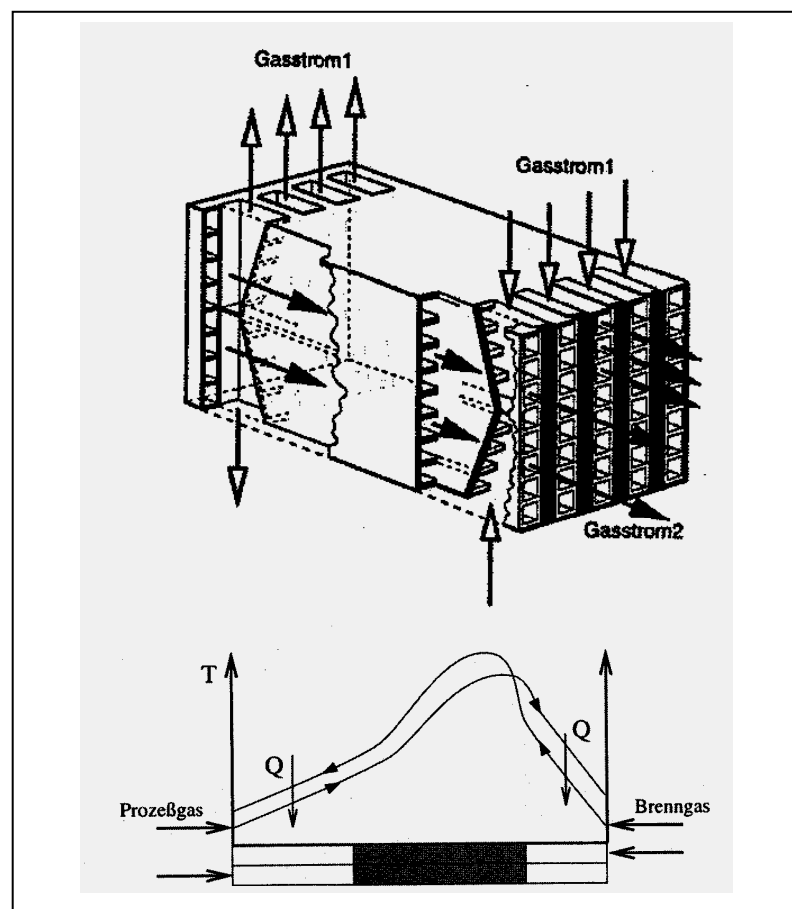
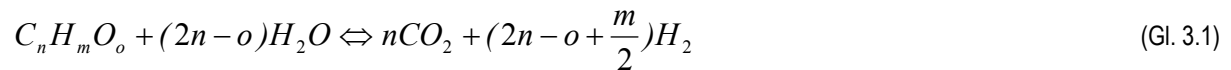


Abbildung 2.8: Monolithischer Mikrostruktur Reaktor mit Temperaturprofil [2.2.7]

3 Thermodynamische Betrachtung der Dampfreformierung von Ethanol

3.1 Spezifizierung der wichtigsten chemischen Reaktionsmechanismen

Bei der Dampfreformierung handelt es sich um eine endotherme katalytische Reaktion. Die Reaktionsgleichungen 3.1 bzw. 3.2 verdeutlichen die stöchiometrischen Verhältnisse für die Dampfreformierung eines Kohlenwasserstoffes bzw. eines Alkohols.



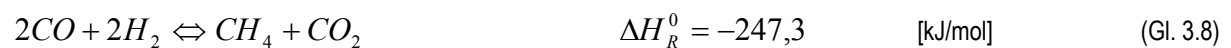
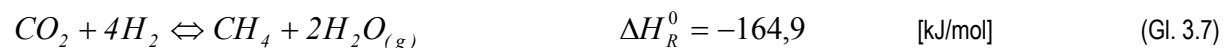
Im Fall der Dampfreformierung von Ethanol kann aus der vorhergehenden Gleichung die Reaktionsgleichung (Gl. 3.3) hergeleitet werden. Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, deren Standardreaktionsenthalpie 173,5 kJ/mol_{Eth.} beträgt.



Die Ethanoldampfreformierung lässt sich in zwei getrennte Reaktionsschritte unterteilen. Zum einen die endotherme Crackreaktion (Gl. 3.4) von Ethanol und zum anderen die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 3.5).



Mögliche chemische Reaktionen, die neben der Hauptreformierreaktion auftreten können und dementsprechend zur Bildung von teilweise unerwünschten Nebenprodukten beitragen, sind in hohem Maße abhängig von der Selektivität des bei der Reformierung verwendeten Katalysators. Eine wichtige Nebenreaktion bei der Dampfreformierung von Ethanol ist die Bildung von Methan, die im erheblichen Maße die Wasserstoffausbeute beeinflusst. Dabei ist grundsätzlich von zwei unterschiedlichen Ausgangsprodukten für die Methanisierung auszugehen, nämlich CO und CO₂.



Die Methanisierungsreaktionen (Gl. 3.6 – 3.9) sind exotherme Reaktionen, deren Gleichgewicht bei ausreichend hoher Temperatur auf die Eduktseite verschoben werden kann. Außerdem wird durch erhöhte Zugabe von Wasserdampf die Methanbildung bei gleichzeitigem Anstieg der Wasserstoffausbeute vermieden.

Eine negative Auswirkung auf die Ethanolreformierung hat die Bildung von Kohlenstoff, die maßgeblich die Aktivität des Katalysators herabsetzt. Grundsätzlich können für die Kohlenstoffbildung drei verschiedene Reaktionen verantwortlich sein. Dabei handelt es sich um die Boudouard- (Gl. 3.10), die heterogene Wassergas-Reaktion (Gl. 3.11) und die thermische Methanspaltung (Rückreaktion von Gl. 3.8 u. 3.9). Die Boudouard-Reaktion ist eine endotherme Reaktion, wobei bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C das Gleichgewicht komplett auf der Seite von CO₂ und bei 1000°C auf der Seite von CO liegt. Bei einem ausreichenden Wasserüberschuss und einer homogenen Durchmischung der Produktgaskomponenten wird, bedingt durch die Abwesenheit von freiem Kohlenstoff, das Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nicht mehr durch die Boudouard-Reaktion, sondern durch das Dissoziationsgleichgewicht von CO₂ beeinflusst.



Da in diesem Fall das Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen noch weitgehend auf der linken Seite liegt, wird für diesen Fall bei hohen Temperaturen fast ausschließlich Kohlenmonoxid gebildet.



Die Kohlenstoffbildung entsprechend der Boudouard- und der Heterogenen Wassergas-Reaktion wird durch eine Zunahme des Reaktionsdrucks begünstigt. Zwei weitere Nebenprodukte, die in Abhängigkeit von den Betriebsparametern und vom Katalysatormaterial bei der Ethanolreformierung gebildet werden können, sind Ethen und Acetaldehyd.



Acetaldehyd und Ethen sind Primärderivate des Ethanols. Acetaldehyd kann bei der Ethanolreformierung durch Dehydrierung entstehen (Gl. 3.12).

Für die Ethenbildung ist die Dehydrationsreaktion entscheidend (Gl. 3.13), wobei höhere Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite des Olefins verschieben. Durch Decarbonylisierung kann Acetaldehyd weiter zu CO und Methan reagieren (Gl. 3.14).



Eine alternative Reaktion dazu ist die Dampfreformierung von Acetaldehyd zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Gl. 3.15), die ebenso beim Ethen ablaufen kann (Gl. 3.16).



3.2 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen der Dampfreformierung von Ethanol

Allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen der Dampfreformierung von Ethanol sind in mehreren Literaturstellen veröffentlicht worden [3.2.1 – 3.2.4]. Für den speziellen Anwendungsfall in einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle hat Freni [3.2.5] thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird vor den praktischen Versuchsreihen eine theoretische Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit der verschiedenen Versuchsparameter durchgeführt. Dadurch kann eine Abschätzung, über den Einfluss der Betriebsparameter Druck, Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C-Verhältnis; Definition s. Kap. 4) und Temperatur auf die zu erwartende Produktgaszusammensetzung erfolgen. Außerdem kann dementsprechend eine Entscheidung bezüglich der konstruktiven Auslegung der Anlagenkomponenten getroffen werden.

Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen sind mit dem Programm ChemCad durchgeführt worden, wobei die Bestimmung der theoretischen Gaszusammensetzung mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen unter der Prämisse der Minimierung der freien Enthalpie erfolgt.

Als zu berücksichtigende Komponenten bei den Gleichgewichtsberechnungen wurden neben den Edukten Ethanol und Wasser noch Methan, Methanol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Diethylether und Ethen berücksichtigt.

Bei den experimentellen Versuchen wird der thermodynamische Gleichgewichtszustand nicht erreicht, da die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktionsreaktor begrenzt ist, bzw. die bei der Reaktion verwendeten Katalysatoren durch ihre Selektivität die Produktgasbildung beeinflussen.

In den nachfolgenden Diagrammen werden die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für die Ethanolreformierung in Abhängigkeit der verschiedenen Betriebsparameter, Druck, Temperatur und Dampf zum Kohlenstoff (S/C-) Verhältnis (Definition: s. S. 40) dargestellt.

Den Einfluss des Betriebsdrucks auf das thermodynamische Gleichgewicht bei einer Temperatur von $t = 700^\circ\text{C}$ und einem S/C-Verhältnis von 4 zeigt die Abbildung 3.1. Die Reformierung bei höheren Betriebsdrücken hat den Vorteil, dass der volumenspezifische Produktgasstrom zunimmt. Dies wiederum wirkt sich günstig auf die Reformierkonstruktion aus. Der Reaktor kann kompakter dimensioniert werden und gleichzeitig kann eine höhere volumenspezifische Wasserstoffausbeute erzielt werden. Allerdings ist die Reformierreaktion mit einer Zunahme des Molenstroms verbunden. Dem Prinzip von Le Chatelier folgend, wird in diesem Fall bei Zunahme des Betriebsdrucks das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben. Da Ethanol selbst bei 200°C schon zu 100 % umgesetzt wird, wird die Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtslage und Druck beim Betrachten der Wasserstoff- und Wassergleichgewichtskurve deutlich.

Der Wasserstoffanteil nimmt bei Erhöhung des Druckes bei gleichzeitiger Zunahme des Wasseranteils ab. Ebenso konkurriert die Methanisierung mit der Wasserstoffbildung. Durch die Volumenabnahme bei der Methanbildung wird bei Zunahme des Reaktionsdrucks der Wasserstoffanteil bei zunehmender Methanisierung sinken. Mit dem Ziel, die größtmögliche Wasserstoffausbeute zu erzielen, ist es nötig, den Reformierprozess auf einem möglichst niedrigen Druckniveau durchzuführen.

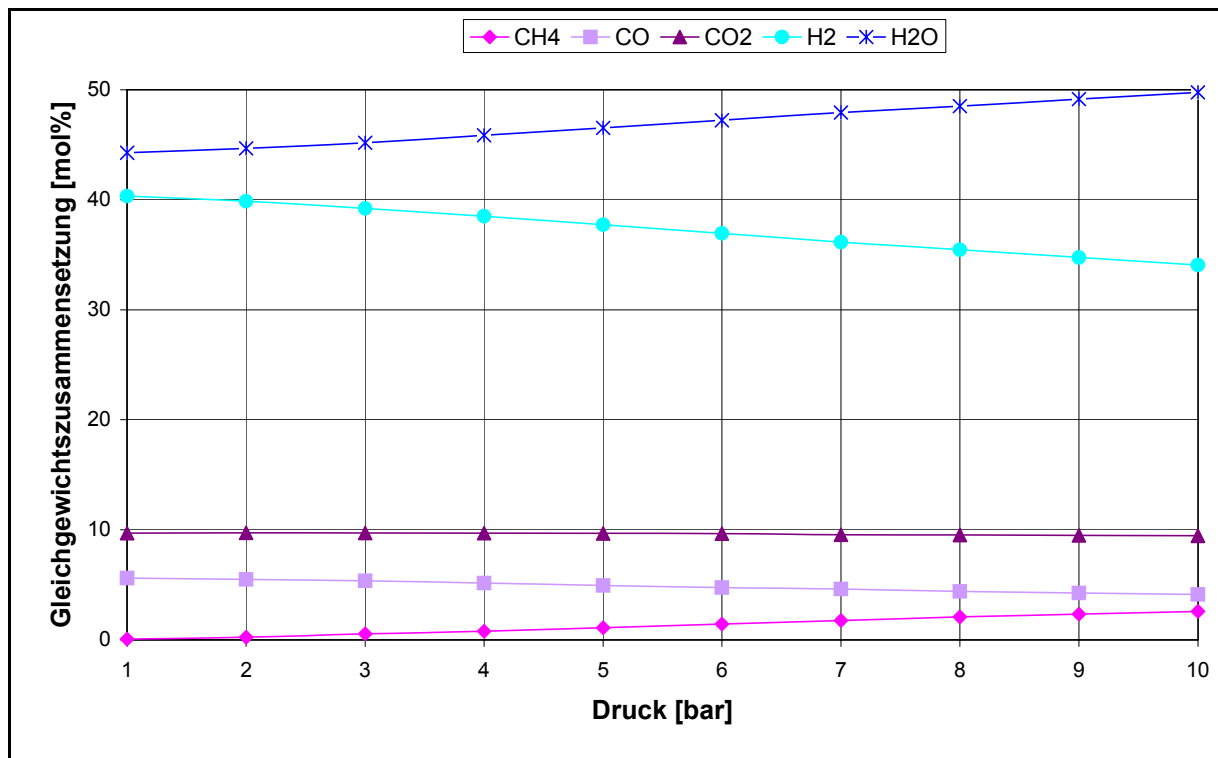


Abbildung 3.1: Produktgaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol im thermodynamischen Gleichgewicht; $p = 1 - 10$ bar; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T = 700^\circ\text{C}$

Die beiden nachfolgenden Abbildungen 3.2 und 3.3 verdeutlichen den Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtszusammensetzung bei einem Druck von 1 (Abb. 3.2) bzw. 10 bar (Abb. 3.3).

Bei einem Druck von 1 bar wird das Maximum des Wasserstoffs bei 600°C erreicht. Oberhalb dieser Temperatur steigt der Kohlenmonoxidgehalt an. In gleichem Maße sinken die Kohlendioxid- und Wasserstoffkonzentrationen. Dies lässt darauf schließen, dass die Gleichgewichtszusammensetzung ab 600°C hauptsächlich durch die Wassergas-Shift Reaktion beeinflusst wird. Tendenziell zeigen die Konzentrationsverläufe bei den beiden Diagrammen dasselbe Verhalten. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Wasser- und Methangehalt im Produktgas, bei gleichzeitigem Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Die Methanbildung steht im direkten Zusammenhang mit der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentration.

Da die Methanisierung von CO und CO₂ exotherme Reaktionen sind, wird bei niedrigen Temperaturen die Produktbildung, in diesem Fall Methan, begünstigt. Ähnlich ist es beim direkten Vergleich von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Bei der Wassergas-Shiftreaktion erfolgt die Oxidation des Kohlenmonoxids unter Wärmeabgabe, so dass niedrigere Temperaturen eine höhere Konzentration an Kohlendioxid bewirken.

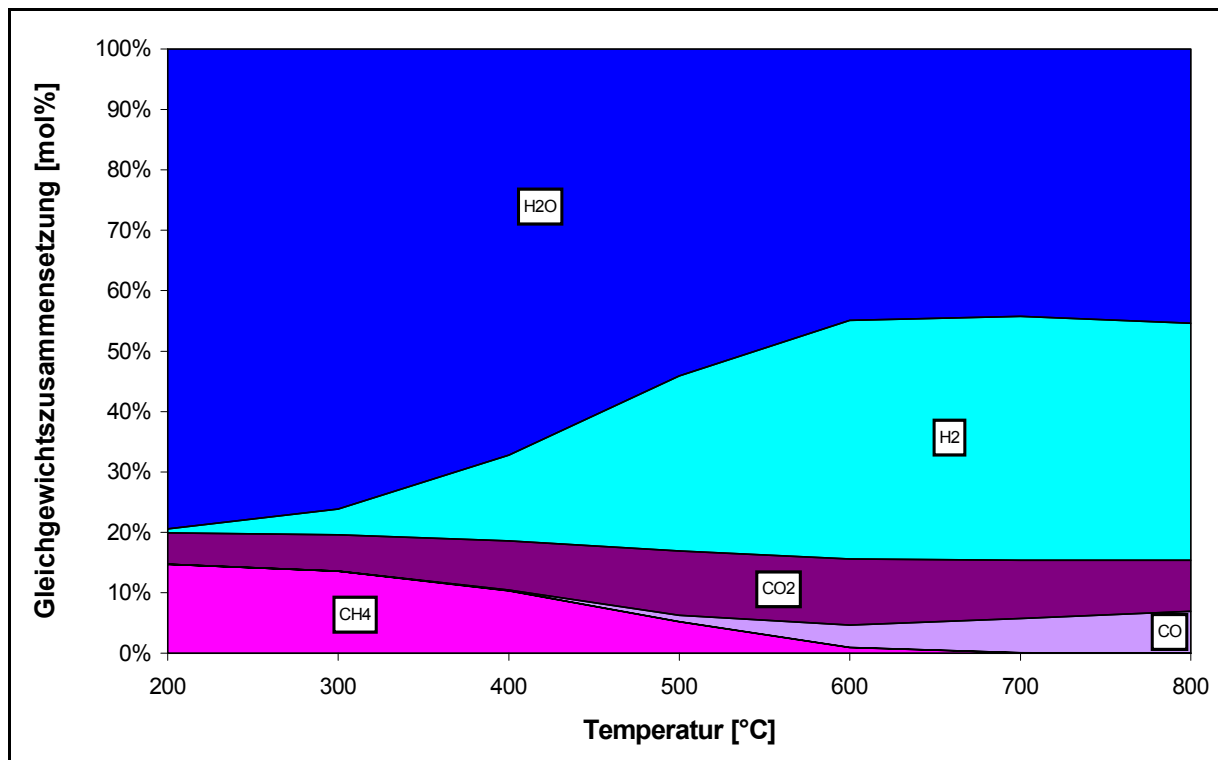


Abbildung 3.2: Produktgaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol im thermodynamischen Gleichgewicht; $p = 1$ bar; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$; $T = 200 - 800^\circ\text{C}$

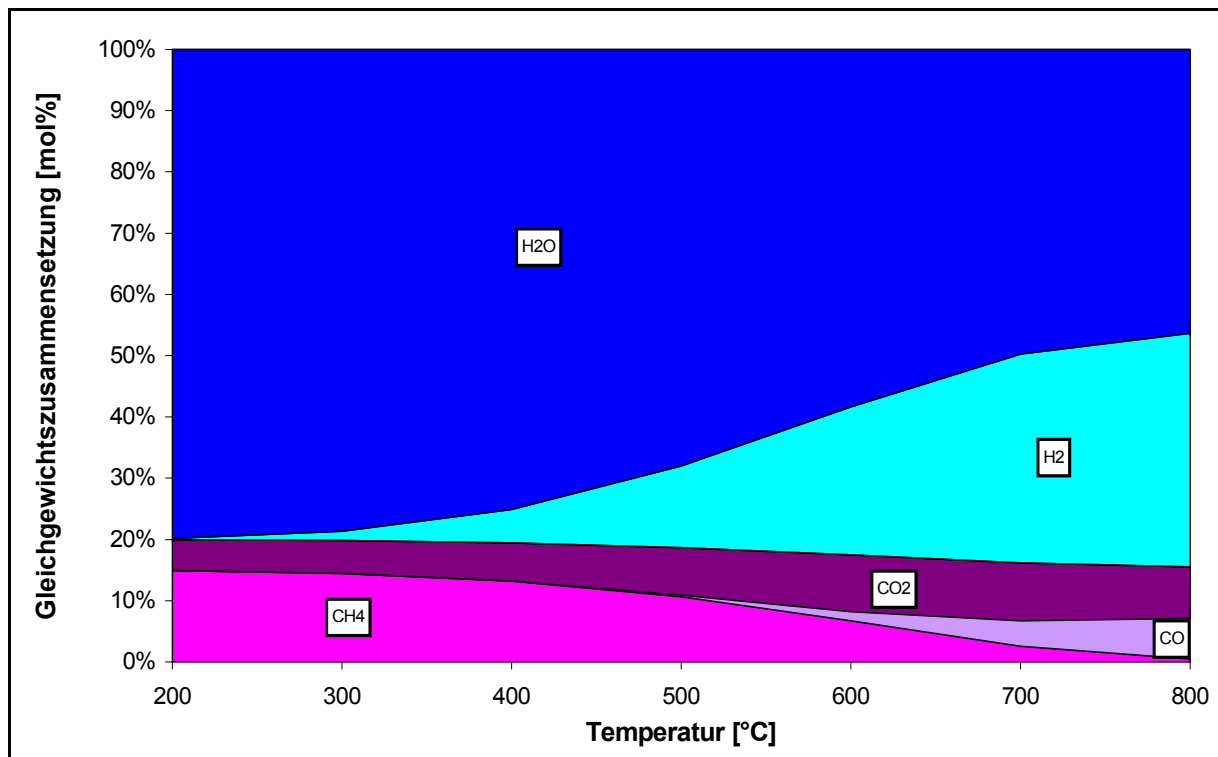


Abbildung 3.3: Produktgaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol im thermodynamischen Gleichgewicht; $p = 10$ bar; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$; $T = 200 - 800^\circ\text{C}$

Beim direkten Vergleich der beiden Diagramme sieht man, dass bei 10 bar die Wasserstoffkonzentration über 600 °C noch ansteigt, während bei 1 bar das Maximum bei 600 °C erreicht wird. Die merkliche Abnahme der Methankonzentration beginnt beim Druck von 1 bar schon bei einer Temperatur von ca. 300 °C und sinkt bis 650 °C auf einen Wert kleiner als 1 Vol.-% ab, während bei 10 bar die Methankonzentration erst ab einer Temperatur von 450 °C abnimmt und bis 800 °C auf ca. 1 Vol.-% absinkt.

Den Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die Gaszusammensetzung bei einer Temperatur von 700 °C und einem Druck von 7 bar zeigt die Abbildung 3.4. Oberhalb $S/C = 1,5 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$ nimmt die Wasserstoffkonzentration stetig ab. Bezogen auf den Ethanoleingangsstrom steigt allerdings die Wasserstoffausbeute mit zunehmendem S/C-Verhältnis an. Mit zunehmenden S/C-Werten sinken gleichzeitig die CO- und Methankonzentrationen. Der Methangehalt sinkt am stärksten ab, von 14,6 auf 1,9 mol-% im feuchten Produktgasstrom. Dies lässt darauf schließen, dass mit zunehmendem S/C Verhältnis die umgekehrte Methanisierungsreaktion nach Gleichung 3.6 und 3.7 an Einfluss gewinnt.

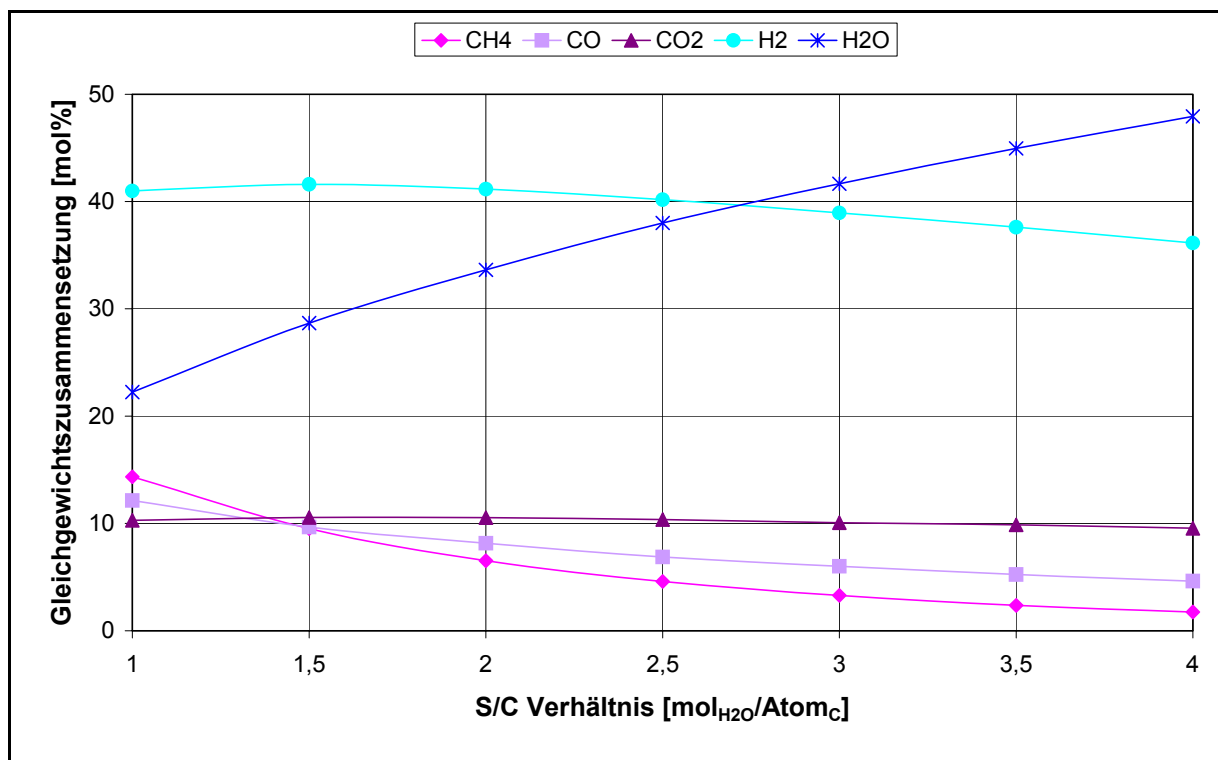


Abbildung 3.4: Produktgaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol im thermodynamischen Gleichgewicht; $p = 7 \text{ bar}$; $S/C = 1 - 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$; $T = 700^\circ\text{C}$

Der Kohlendioxidgehalt ist im feuchten Produktgasstrom über den gesamten S/C-Bereich relativ konstant. Allerdings steigt er im trockenen Gasstrom, wie in der Abbildung 3.5 dargestellt, von 13,5 auf 18,4 mol-% an. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich mit zunehmendem Wassergehalt im Eduktstrom die homogene Wassergas-Shiftreaktion, gemäß der Gleichung 3.5, stärker auf die Produktgaszusammensetzung auswirkt. Deutlich ist auch der zunehmende Wasserstoffgehalt im Produktgasstrom bei ansteigendem S/C-Verhältnis zu erkennen, wenn der Wassergehalt im Produktgas unberücksichtigt bleibt.

Der Wasserstoffmolanteil steigt von 52,7 mol-% bei $S/C = 1 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ auf 69,4 mol-% bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ an. Während bei niedrigem S/C -Verhältnis der Wasserstoffgehalt im trockenen Produktgasstrom noch bedeutsam zunimmt, flacht die Kurve mit ansteigendem S/C immer weiter ab. Während der Wasserstoffanstieg zwischen S/C 1 und 2 noch 9,3 mol-% beträgt, ist er zwischen S/C 3 und 4 nur noch 2,6 mol-%. Damit wird aus den thermodynamischen Berechnungen deutlich, dass bei hohem Wassergehalt im Eduktstrom der Wasserstoffgehalt im trockenen Produktgas zwar zunimmt, es aber aus energetischer Sicht keinen Vorteil bringt, dass S/C -Verhältnis über einen Wert von 4 hinaus zu erhöhen.

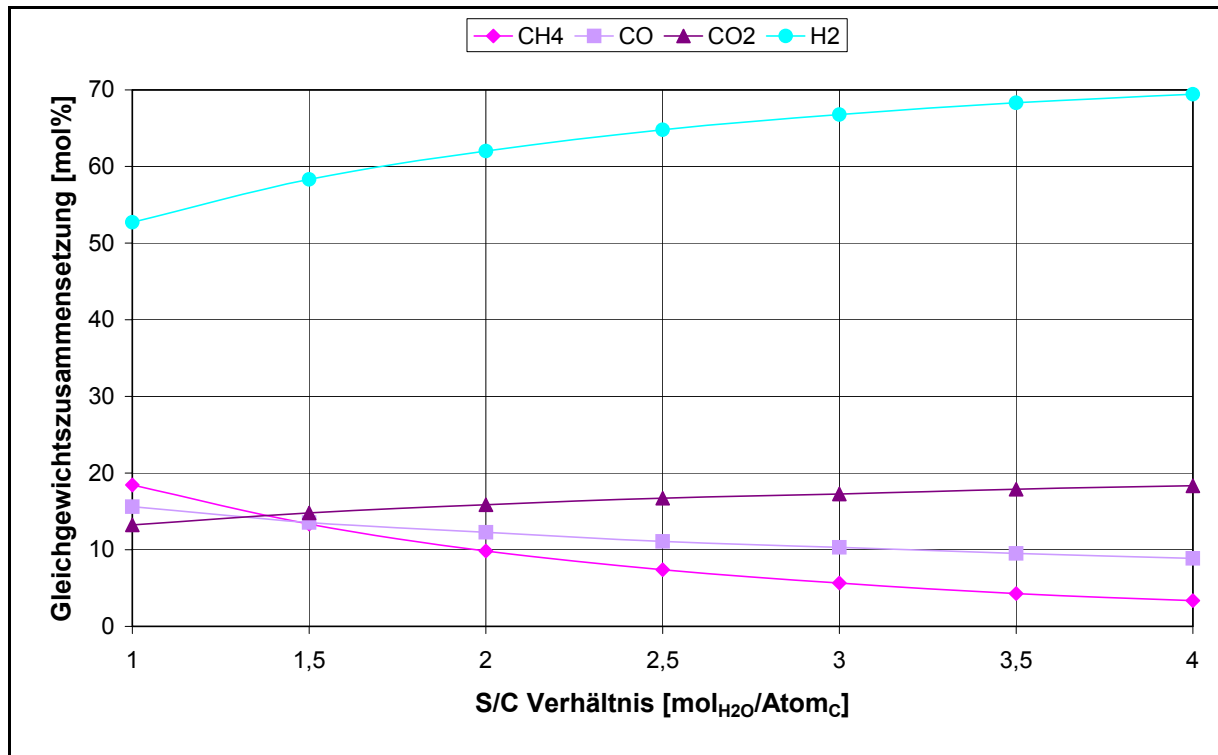


Abbildung 3.5: Zusammensetzung des trockenen Produktgasstroms bei der Dampfreformierung von Ethanol im thermodynamischen Gleichgewicht; $p = 7 \text{ bar}$; $S/C = 1 - 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T = 700^\circ\text{C}$

3.3 Kohlenstoffbildung bei der Dampfreformierung von Ethanol

Die Kohlenstoffbildung hat einen negativen Einfluss auf das Ergebnis der katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. Bedingt durch eine inhomogene Eduktvermischung oder durch Unterschreiten eines kritischen S/C-Verhältnisses kann es zur Bildung von Kohlenstoff kommen. Die Kohlenstoffpartikel belegen die Oberfläche der Katalysatorpellets einer Schüttung und führen somit zur Deaktivierung.

Die Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit vom Druck und Temperatur wird im Fall der thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtung bei einem S/C-Verhältnis von 1 mol_{H2O}/atom_C in der Abbildung 3.6 dargestellt. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung hat. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kohlenstoffbildung im Reformierproduktgas soweit ab, dass ab 650°C kein Kohlenstoff gebildet wird.

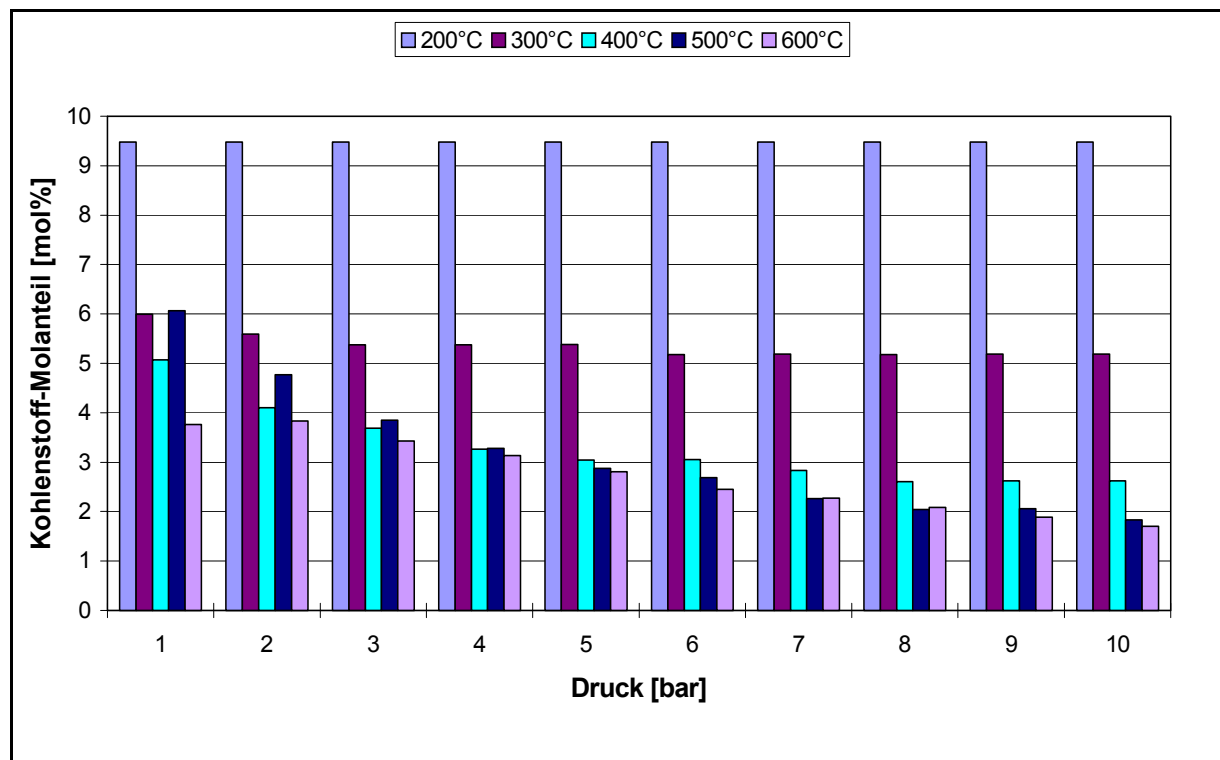


Abbildung 3.6: Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit vom Druck und Temperatur; S/C = 1 mol_{H2O}/atom_C;

Bei den thermodynamischen Berechnungen für S/C = 1,5 mol_{H2O}/atom_C wird nur noch bei einer Temperatur von 200°C Kohlenstoffbildung über den gesamten Druckbereich beobachtet. Während bei noch höheren S/C-Verhältnissen bei der theoretischen Gleichgewichtsbetrachtungen keine Kohlenstoffbildung mehr auftritt. Diese Erkenntnisse sind bei der Wahl des für das Katalysatorscreening vorgesehenen S/C-Verhältnisses berücksichtigt worden (s. Kap. 4.1). In Abbildung 3.7 werden die Grenzkurven für die Kohlenstoffbildung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem S/C-Verhältnis bei 1 und 10 bar dargestellt. Oberhalb der beiden Grenzkurven wird kein Kohlenstoff gebildet, während sich unterhalb der Grenzkurve das Kohlenstoffgebiet befindet.

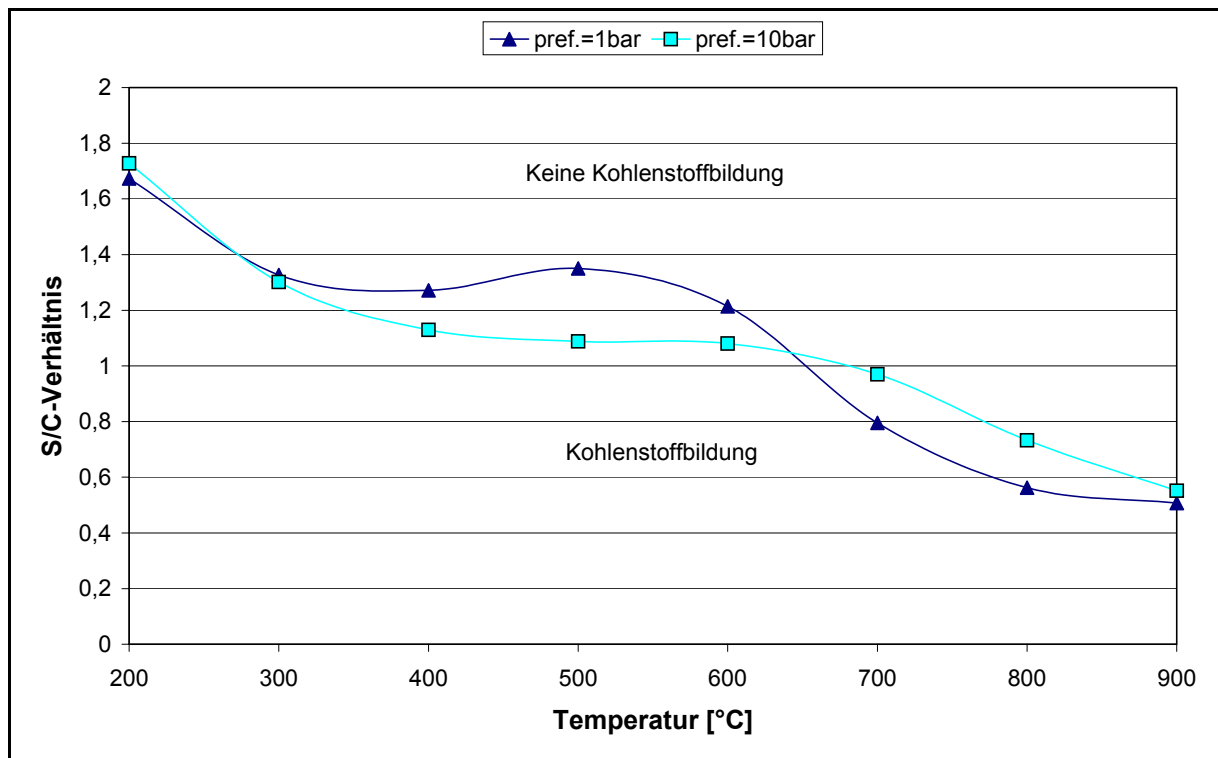


Abbildung 3.7: Grenzkurve für die Kohlenstoffbildung ; $p = 1$ und 10 bar ; $T = 200 - 900 \text{ °C}$

In der Literatur [3.3.1] wird auf drei verschiedene Möglichkeiten der Kohlenstoffbildung verwiesen: Kohlenstoffreiche Agglomeratenablagerung, die in einer nicht katalytischen Reaktion in der Gasphase gebildet werden.

Aufwachsen von Kohlenstoff-Hohlfasern (Whisker) auf der Oberfläche von Hitzebeständigen Stählen, durch einen heterogen katalytischen Koksbildungsprozess.

Reaktion von Radikalen und anderen Gasphasenspezies mit den reaktiven Oberflächenstrukturen bereits gebildeter Kokse, wobei es sich um eine heterogene nichtkatalytische Koksbildung handelt.

Während der Versuchsreihen des in Kapitel 4.4 dargestellten Katalysatorscreenings ist das Ergebnis der Kohlenstoffbildungsmechanismen, die bei einer nicht katalytischen Reaktion in der Gasphase ablaufen in der Wendel vor dem Reaktoreintritt beobachtet worden. Außerdem kann die Kohlenstoffhohlfaserbildung an den Oberflächen von hitzebeständigen Stählen durch Kohlenstoffablagerungen an der Reaktorwand und den beiden Thermoelementen, festgestellt werden. Allgemein ist zu bemerken, dass die qualitative Koksbildung an den freien Oberflächen des Reaktors und der Thermoelemente ausgeprägter als im Bereich der Quarzsandschüttung bzw. der Quarzsand/Katalysatormischung ist. Ursache der Koksbildung sind in beiden Fällen momentane Volumenstromschwankungen bei der getrennten Eduktdosierung von Ethanol und Wasser mittels Druckpotentialerzeugung durch Stickstoff. Dabei kommt es zum Unterschreiten eines minimalen S/C-Verhältnisses von $2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$. Um dies zu vermeiden werden bei den folgenden Versuchsreihen die beiden Edukte vor der Dosierung im gewünschten S/C-Verhältnis gemischt.

3.4 Thermodynamische Berechnungen der Wassergas-Shift-Reaktion

Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung für die Wassergas-Shiftreaktion (Gl. 5) verdeutlicht die Abbildung 3.8. Es werden die Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentrationen des feuchten Gasstroms in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis und der Temperatur dargestellt. Für die Reaktandenmolenströme sind die jeweiligen Gaszusammensetzungen im Reformierproduktgasstrom berücksichtigt worden.

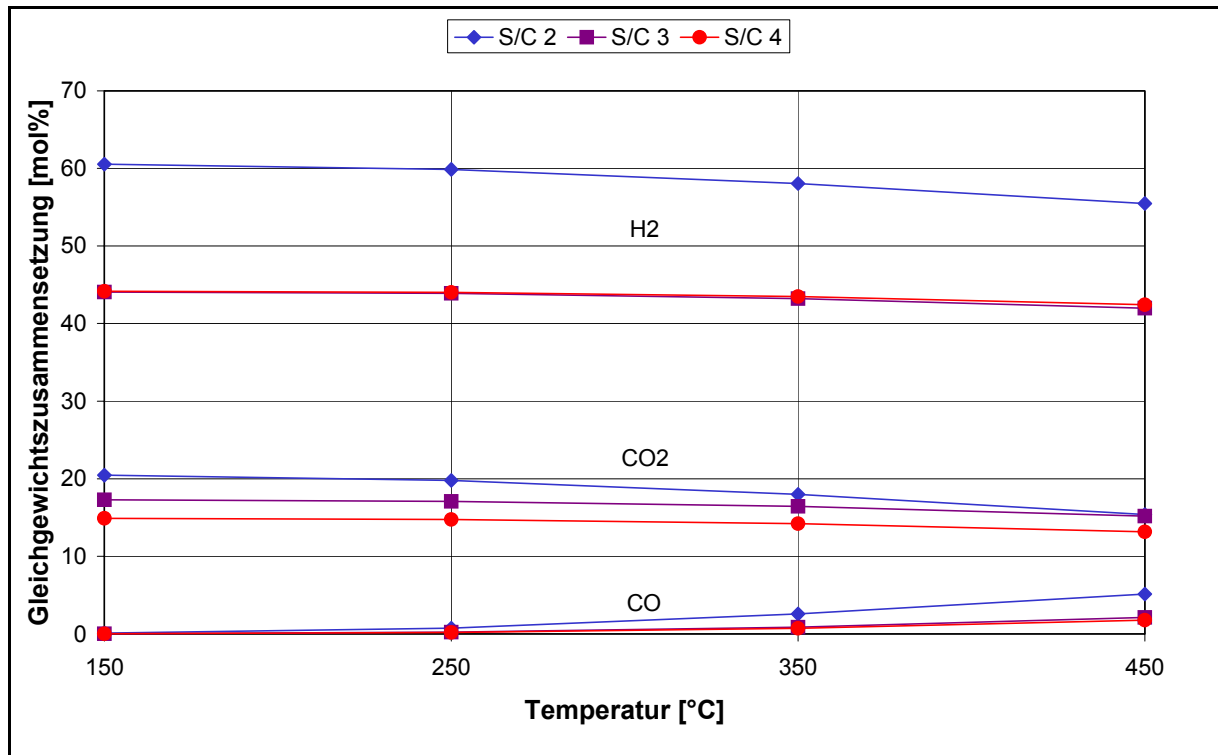


Abbildung 3.8: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen in Abhängigkeit vom S/C Verhältnis und der Temperatur; $p = 9$ bar

Die Methanisierung soll von den jeweiligen Shift-Katalysatoren unterbunden werden. Aus diesem Grund ist Methan bei den Gleichgewichtsberechnungen der Kohlenmonoxid Konvertierung im ChemCad-Programm als inerte Komponente definiert worden.

Man erkennt deutlich, dass das Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion (Gl. 3.5) bei niedrigen Reaktionstemperaturen auf der Seite der Produkte liegt, während es sich mit zunehmender Temperatur auf die Eduktseite verschiebt.

3.5 Thermodynamische Berechnungen zum Brennstoffzellen-BHKW-Prozess

Das verfahrenstechnische Fließbild eines mit Ethanol versorgten Brennstoffzellen-BHKW's wird in der Abbildung 3.9 dargestellt. In der oberen Bildhälfte sind die Reformergaserzeugungs- und Produktgasreinigungsschritte angeordnet. Rechts unten sind die Ein- und Ausgangsströme des Brennstoffzellenmoduls abgebildet. Der Brenner zur wärmetechnischen Versorgung des allothermen Reformers mit dessen Eduktgasströmen ist links unten dargestellt.

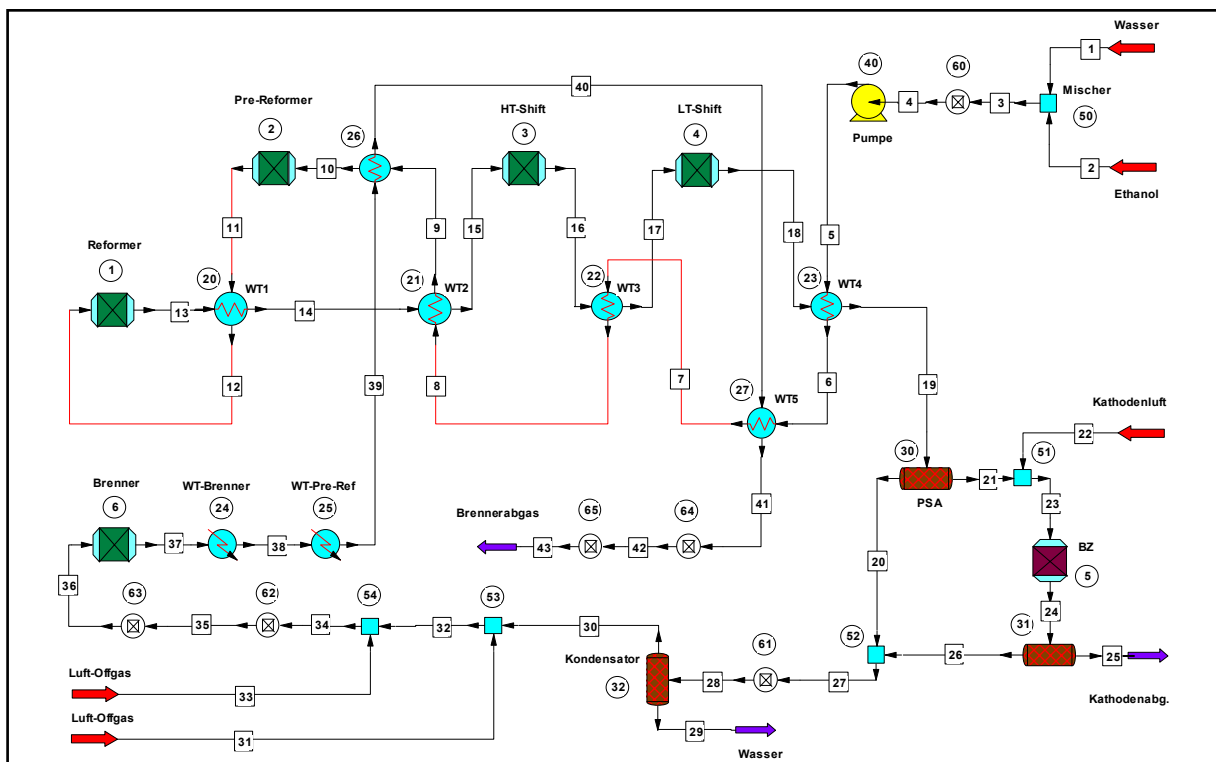


Abbildung 3.9: Verfahrensfliessbild eines mit Ethanol versorgten Brennstoffzellen BHKW's

Bei dem oben dargestellten Verfahrensschema umfasst der eigentliche Reformer drei getrennte Reaktionsbereiche. Der Reformierprozess wird aufgeteilt auf zwei separate Zonen, den Vorreformer (2) und die eigentliche Reformierzone (1). Bei der Reformierzone wird die Wärme direkt durch Strahlung und Konvektion von der Brennerreaktionszone (6) übertragen, während der Pre-Reformer durch die sensible Wärme des Brennerabgases beheizt wird. Die Vorreformierung erfolgt bei einer konstanten Temperatur von 600 °C. Die Wärmeübertragung vom Brenner auf die Reformierzone erfolgt durch den Wärmeaustauscher (24). Der sensible Wärmestrom für die Vorreformierungszone wird durch den Wärmeaustauscher (26) bereitgestellt.

Der Ethanol/Wasser-Eduktstrom wird mit Hilfe der Wärmeaustauscher (20 – 23) und (27) durch die sensible Wärme des abzukühlenden Reformerproduktgasstroms auf die jeweilige Reformierungstemperatur vorgewärmt. Die sensible Wärme des Brennerabgasstroms wird neben der Bereitstellung der Reaktionsenthalpie des Prereformers noch zusätzlich zur Verdampfung des

Ethanol/Wassergemisches eingesetzt. Die folgende Tabelle 3.1 verdeutlicht die Funktionsweise der verwendeten Controller.

Tabelle 3.1: Funktion der eingesetzten Controller

Kontr.-Nr.	Funktion des Controllers
60	Variation des S/C-Verhältnisses im Eduktvolumenstrom
61	Kathodenluft der Brennstoffzelle
62	Brennerluft für die Oxidation des Methans vom Offgas
63	Brennerluft für die Oxidation des Wasserstoffs vom Offgas
64	Brennerwärme für die endotherme Reformierreaktion
65	Brennerabgaswärme für die endotherme Preformerreaktion

Die charakteristischen Enthalpieströme des Brennstoffzellen-BHKW's im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C bei verschiedenen S/C-Verhältnissen zeigt Abbildung 3.10. Es sind die Reaktionsenthalpie des Preformers (Pre-Ref), des eigentlichen Reformers (Ref) auf der linken Ordinate und die Reaktionsenthalpie des Brenners (Brenner) und der Enthalpiestrom des Wasserstoffs (H_2) im Produktgas nach der Niedertemperatur-Shiftstufe (4) auf der rechten Ordinate dargestellt.

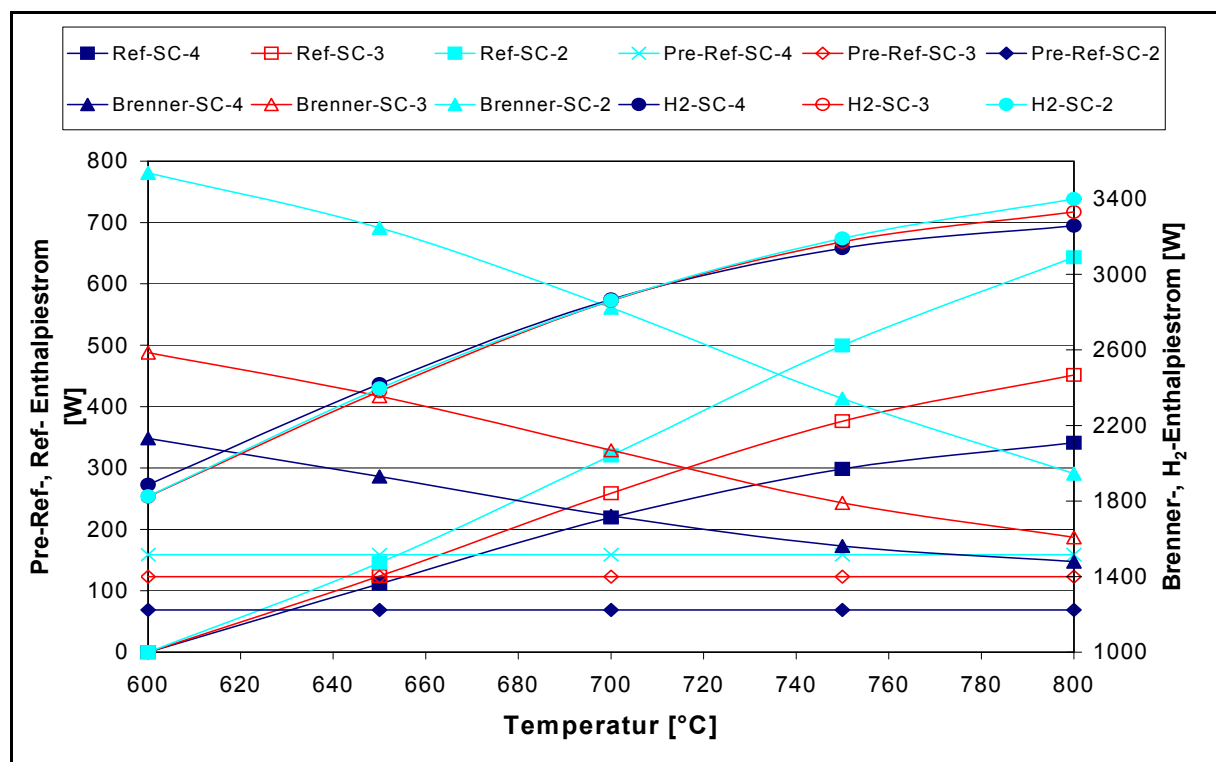


Abbildung 3.10: Enthalpieströme eines Ethanol Brennstoffzellen- BHKW's mit Vorreformierung

Bei der Prozesssimulation ist der Ethanoleingangsvolumenstrom bei den verschiedenen S/C-Werten so variiert worden, dass bei einer Reformierungstemperatur von 700 °C der Wasserstoffstrom im Produktgas vor der PSA eine thermische Leistung von 2860 Watt beinhaltet. Diese Leistung entspricht dem 100% -Lastfall. Generell variiert die thermische Leistung des Wasserstoffstroms in Abhängigkeit der verschiedenen S/C-Verhältnissen nur geringfügig. Sie liegt im betrachteten Temperaturintervall im Bereich von 1800 bis maximal 3400 Watt. Gleichzeitig findet die Vorreformierung mit der sensiblen

Wärme des Brennerabgasstroms bei einer konstanten Temperatur von 600 °C statt. Somit hat die Variation der Reformierungstemperatur keinen Einfluss auf die Enthalpie der Vorreformierung, die deshalb als Isenthalpen in dem Diagramm dargestellt sind. Bei 600 °C findet die komplette Reformierung im Pre-Reformer statt, so dass im eigentlichen Reformer keine Reaktion mehr abläuft. Der benötigte Enthalpiestrom im Reformer steigt im betrachteten Temperaturintervall von 0 auf 643 Watt bei S/C 2 mol_{H₂O}/atom_C bzw. auf 341 bei S/C 4 mol_{H₂O}/atom_C. Die Brennerleistung wird allein durch die Oxidationsreaktion des Offgases erzielt. Es muss somit kein zusätzliches Ethanol für die Bereitstellung der Reaktionswärme dem Brenner zugeführt werden. Die Brennerleistung variiert im Temperaturintervall von 600 bis 800 °C im Bereich von 3538 bis 1945 Watt bei S/C 2 mol_{H₂O}/atom_C, bzw. bei S/C 4 mol_{H₂O}/atom_C von 2132 bis 1479. Diese große Leistungsdifferenz zwischen den verschiedenen S/C-Verhältnissen wird durch den unterschiedlichen Methangehalt im Offgas beeinflusst. So steigt bei 700°C der Methanstrom im Produktgas von 2,32 mol/h bei S/C 4 mol_{H₂O}/atom_C auf 7,60 mol/h bei S/C 2 mol_{H₂O}/atom_C an. Ebenso steigt der Methangehalt im Produktgas mit sinkender Temperatur, so dass bei niedrigem S/C-Verhältnis und niedriger Reformierungstemperatur der höchste Brennerenthalpiestrom erreicht wird.

Die Reaktionsenthalpien des Reformers und des Pre-Reformers sind bei 700 °C in Abhängigkeit des S/C Verhältnisses in der Tabelle 3.2 aufgeführt. Außerdem ist der prozentuale Anteil der Reaktionsenthalpie dargestellt, der bei der Reformierung durch den Einsatz der sensiblen Wärme des Brenners bereitgestellt wird.

Tabelle 3.2: Thermische Bewertung der Pre-Reformerzone und der Reformerzone; T_{Ref} = 700°C

	S/C=2 [mol _{H₂O} /atom _C]	S/C=3 [mol _{H₂O} /atom _C]	S/C=4 [mol _{H₂O} /atom _C]
Reaktionsenthalpie Reformer [W]	320	259	220
Reaktionsenthalpie Prereformer [W]	69	123	159
Prereformerenthalpie / ges. Reformierungsenthalpie	17,7 %	32,2 %	42,0 %

Speziell bei höheren S/C Verhältnissen ist es sinnvoll, die Reformierung in zwei getrennte Zonen zu unterteilen und die Vorreformierung mit der sensiblen Wärme des Brennerabgasstroms zu beheizen. So ist möglich, bis zu 45 % der benötigten Reaktionsenthalpie der Gesamtreformierung durch die sensible Wärme des Brennerabgasstroms aufzubringen.

4 Katalysatorscreening für die Dampfreformierung von Ethanol

Vor der eigentlichen Entwicklung des Reformers soll durch ein Screening das optimale Katalysatormaterial für die Ethanoldampfreformierung verifiziert werden. Dabei ist das Ziel, eine maximale Wasserstoffausbeute bei den durch die übrigen Verfahrensschritte des Brennstoffzellen-BHKW's vorgegebenen Betriebsparameter zu erreichen.

Die Parameter für die experimentellen Versuche sind der Betriebsdruck, das S/C-Verhältnis (Steam to Carbon) und die Temperatur.

Betriebsdruck: Bei der Definierung des Reformierdruckbereiches muss die gesamte Brennstoffzellenanlage berücksichtigt werden. Zum einen beeinflusst der Druckverlust der einzelnen Anlagenkomponenten rückwirkend den Reformierbetriebsdruck. Zum anderen wird der Druck der Reformierreaktion durch das Adsorptionsdruckniveau der Druckwechseladsorptionsanlage bestimmt.

S/C-Verhältnis: Dieser in Gleichung 4.1 dargestellte Quotient ist definiert als das Verhältnis aus „Steam to Carbon“. Dadurch wird die Stoffmenge an Wasserdampf bezogen auf die Kohlenstoffatome des Ethanols, welche dem Reformer im Eduktstrom zugeführt werden, charakterisiert. Bei der Festlegung des Wasser/Kohlenstoff-Verhältnisses sind die thermodynamischen Berechnungen des Programms ChemCad aus dem Kapitel 3.3 berücksichtigt worden. Da für S/C-Verhältnisse von 1 und 1,5 mol_{H₂O}/atom_C Kohlenstoffbildung (Kap. 2.3) zu erwarten ist, wird bei der Reformierung ein S/C Wert von 2 mol_{H₂O}/atom_C nicht unterschritten. Außerdem wird das Reformierverhalten bei S/C 3 und 4 mol_{H₂O}/atom_C untersucht.

$$S/C = \frac{\text{Wassermoleküle}}{\text{Ethanolkohlenstoffatome}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Temperatur: Bei der Wahl der Betriebstemperatur des Reformers muss eine Kompromisslösung erzielt werden. Zum Erreichen einer möglichst hohen Aktivität des Katalysatormaterials ist eine möglichst hohe Reformierungstemperatur notwendig. Generell verdoppelt sich die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion mit Erhöhung der Betriebstemperatur um 10 K [4.0.1]. Außerdem verschiebt sich infolge der endothermen Reformierreaktion durch eine Temperaturzunahme das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten des Wasserstoffs.

Gegen eine hohe Reaktionstemperatur sprechen die zunehmenden exergetischen Verluste zum einen bei der Wärmeübertragung zwischen Brenner und Reformer und zum anderen bei der Umwandlung der chemisch gespeicherten Brennstoffenergie in thermische Energie.

Raumgeschwindigkeit: Bei den Versuchsreihen der verschiedenen Katalysatoren variiert die Raumgeschwindigkeit in einem Bereich von 1500 bis 6500 l_{N;Edukte}/(l_{Kat.}*h). Die Raumgeschwindigkeit wird definiert durch das Verhältnis zwischen Normvolumenstrom der Edukte und Volumen des Katalysators gemäß der folgenden Gleichung.

$$\text{Raumgeschwindigkeit} = \frac{\dot{V}_{N.,\text{Edukte}}}{V_{\text{Kat.}}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Damit eine gewisse Abschätzung des Temperatureinflusses auf die Reformierreaktion erfolgen kann, ist am Beispiel eines Edelmetallkatalysators (Platin- Al_2O_3) die Reformierreaktion von Ethanol ausgehend von 500°C bis 700°C in 50 K Schritten untersucht worden. Ab 600°C kann eine Wasserstoffkonzentration größer 60 % im Produktgas beobachtet werden. Basierend auf dieser Erkenntnis ist für das Katalysatorscreening ein Temperaturintervall von $600 - 800^\circ\text{C}$ festgesetzt worden. Die Parametervariationen des Katalysatorscreenings sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Parameter der Katalysatoruntersuchung bei der Ethanoldampfreformierung

Parameter	Wertebereich	Einheit
Druck	2; 5; 9	bar
S/C-Verhältnis	2,0; 3,0; 4,0	$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$
Temperatur	600; 700; (800 nur Ni-Kat.)	$^\circ\text{C}$
Raumgeschwindigkeit	1500 – 6500	$\text{lN}_2/\text{Edukte}/(\text{l}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h})$

4.1 Stand der Technik bei der Ethanol-Dampfreformierung

Im Vergleich zu Methanol ist Ethanol als Ausgangsprodukt für den Reformierprozess zur Herstellung eines wasserstoffreichen Produktgases in geringerem Umfang experimentell untersucht worden.

Ein mögliches Reaktionsschema für die Ethanol-Dampfreformierung stellt Cavallaro [4.1.1] für einen bifunktionalen Säure/Dehydrierungskatalysator dar. Dabei wird angenommen, dass sich ausgehend vom Ethanol infolge von Dehydratisierung Ethen oder durch Dehydrierung Acetaldehyd bildet. Über verschiedene Zwischenreaktionen wird anschließend Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet. Oberhalb von 800 K wird das Ethanol direkt in C1-Moleküle umgewandelt. Die Abbildung 4.1 zeigt schematisch die beiden Reaktionswege der Ethanol-Dampfreformierung bei Anwesenheit eines bifunktionalen Säure/Dehydrierungskatalysators.

An reinem Trägermaterial γ - Al_2O_3 und bei unterschiedlichen Rhodiumkonzentrationen wird der Einfluss auf die Ethanol-Dampfreformierung im Temperaturbereich von 573 bis 923 K untersucht. Zur Vermeidung von Kohlenstoffbildung ist ein S/C-Verhältnis von 4,2 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ gewählt worden. Beim reinen Trägermaterial bewirken die sauren Zentren des γ - Al_2O_3 vornehmlich die Dehydratationsreaktion vom Ethanol, bei der Ethen entsteht. Gleichzeitig wird die Dehydrierung fast vollständig unterdrückt, so dass nur geringe Mengen an Wasserstoff bei höheren Temperaturen gebildet werden. Die Bildung von C1-Molekülen wird über den gesamten Temperaturbereich unterdrückt. Mit ansteigendem Rhodiumgehalt und steigender Temperatur verringert sich der Einfluss der Dehydratationsreaktion. Somit sinkt der Ethengehalt im Produktgas. Bei niedrigem Rh-Anteil (1-2 Gew.-%) wird der Acetaldehydanteil im Produktgas größer als bei höheren Rh-Gehalt im Katalysator, während sich die C1-Moleküle vorwiegend bei höheren Rhodiumkonzentrationen bilden.

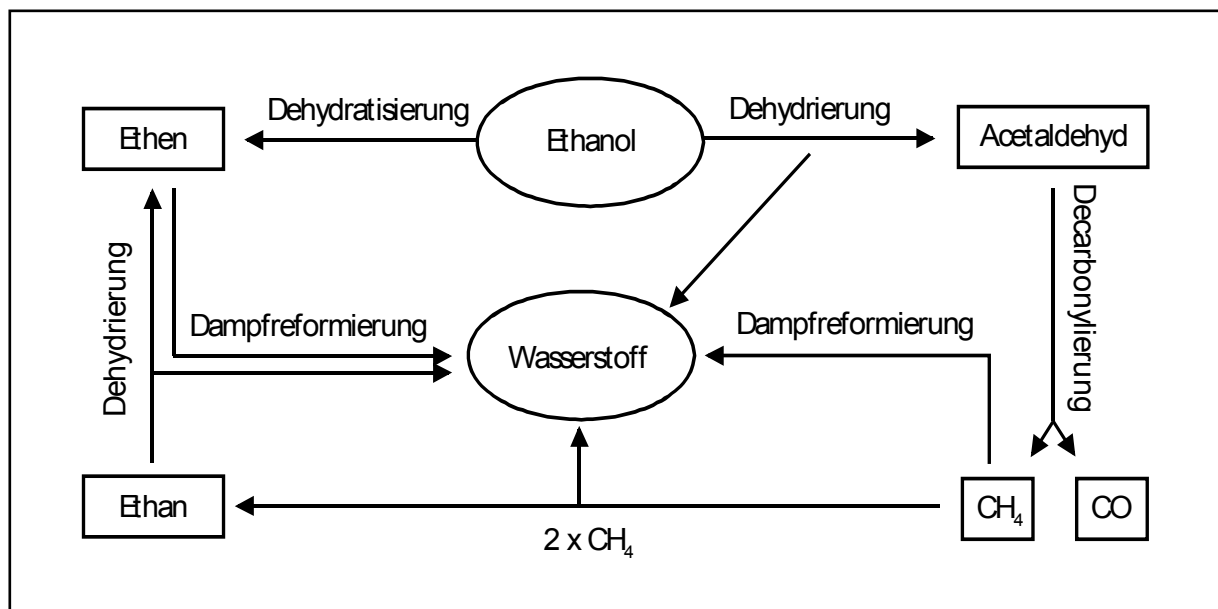


Abbildung 4.1: Reaktionsschema für die Dampfreformierung an einem bifunktionalen Säure/Dehydrierungskatalysator [4.1.1]

Den Einfluss verschiedener Trägermaterialien in Verbindung mit Nickelkatalysatoren bei der Ethanol-Dampfreformierung untersucht Fatsikostas [4.1.2]. Dabei zeigt La_2O_3 die höchste Aktivität und die größte Wasserstoffselektivität im Vergleich zu Yttrium stabilisiertem Zirkonium, Aluminium- und Magnesiumoxid. Unterhalb einer Reformiertemperatur von 600°C werden neben den herkömmlichen Produkten der Dampfreformierung noch Acetaldehyd, Ethan und Ethen gebildet. Ab 700°C findet sich als Nebenprodukt nur noch Methan im Produktstrom.

Das Verhalten verschiedener Oxidkatalysatoren im Temperaturbereich von $300 - 500^\circ\text{C}$ bei Zugabe eines Ethanol/Wasser/Argongemisches untersucht Llorca [4.1.3]. Die niedrigste Temperatur ($T = 350^\circ\text{C}$), die für einen 100%-tigen Ethanolumsatz benötigen wird, ist beim Vanadium- und Aluminiumoxid zu beobachten. Beim Zinkoxid sind 450°C erforderlich, während mit Magnesiumoxid und Lanthanoxid kein vollkommener Umsatz erreicht wird.

Eine geringe Selektivität hinsichtlich der Wasserstoffbildung zeigt sich beim Magnesium- und Aluminiumoxid. Aufgrund der sauren Zentren findet beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hauptsächlich eine Dehydratation des Ethanols zu Ethen statt, während beim MgO die Dehydrierung zum Acetaldehyd erfolgt. Die trockene Produktgaszusammensetzung der verschiedenen Oxidkatalysatoren zeigt die Tabelle 4.2. Die Untersuchungen sind bei 450°C durchgeführt worden mit einem Eduktgemisch aus Ethanol, Wasser und Argon mit einem Molverhältnis von 1:13:70.

Tabelle 4.2: Produktgaszusammensetzung bei unterschiedlichen Oxidkatalysatoren; $T = 450^\circ\text{C}$ [4.1.3]

Katalysator	Produktgaszusammensetzung [mol-%]							
	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	CH_3CHO	CH_3COCH_3
MgO	45,9	0,0	0,4	0,9	6,8	1,7	44,3	0,0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,0	0,0	0,0
V_2O_5	36,7	1,1	19,1	1,2	33,3	0,4	8,2	0,0
ZnO	64,6	0,0	21,1	0,7	0,6	0,3	0,2	12,5
La_2O_3	44,4	0,0	17,7	4,5	33,0	0,4	0,0	0,0

Speziell für die Dampfreformierung von Ethanol gibt Klouz [4.1.4] für die Aktivität der verschiedenen Katalysatorpromotoren folgende Reihe an.

$\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Cu}$

Freni [4.1.5] hat eine sehr hohe Aktivität bei der Dampfreformierung am $\text{CuO}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator feststellen können. Unterhalb einer Temperatur von 327°C sind relativ hohe Anteile an organischen Komponenten gebildet worden; 30 – 70 % Acetaldehyd, 5 – 15 % Ethylacetat und 0 – 30 % Essigsäure. Oberhalb von 377°C steigt die Wasserstoffausbeute kontinuierlich an.

Ishikawa [4.1.6] untersucht die katalytische Aktivität von Zinkoxid-Katalysatoren, die mit unterschiedlichen metallischen Promotoren versehen sind. Bei den verwendeten Promotoren handelt es sich um Elemente der Periodenhauptgruppe IV – Platin, Rhodium und Nickel. Das Zinkoxid als Trägermaterial wird sowohl mit den reinen Metallen als Promotoren versehen, als auch mit Kombinationen der Metalle (Platin/Rhodium, Rhodium/Nickel). Die Untersuchungen der Reformierreaktion ist in einem Rohrreaktor im Temperaturbereich von 250 bis 500°C durchgeführt worden, wobei das Katalysatormaterial, mit einer Masse von 0,1 g als Schüttung angeordnet ist.

Tabelle 4.3 stellt die Zusammensetzung des trockenen Produktgases bei einer Temperatur von 400 °C dar.

Tabelle 4.3: Produktgaszusammensetzung der Ethanol-Dampfreformierung bei T=400°C [4.1.6]

Katalysator	Produktgaszusammensetzung [mol-%]				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ CHO
Pt	71,9	2,3	0,1	1,2	24,5
Rh	76,2	4,2	4,0	1,2	14,4
Pt + Rh (sep.)	73,2	2,4	0,9	1,3	22,2
Pt + Rh (mix.)	75,9	3,4	0,3	1,6	18,8
Ni + Rh (sep.)	44,7	20,9	22,4	3,0	9,0
Ni + Rh (mix.)	34,4	37,8	5,3	20,5	2,0

Bei der Kombination der Promotoren sind während der Herstellung zwei verschiedene Arten der Metallbeimengung gewählt worden. Im ersten Fall sind die Promotoren getrennt zugegeben worden (sep.), während im zweiten Fall die Metallkombination vor dem Impfen des Trägermaterials gemischt worden ist (mix.). Dadurch ist eine bedeutend homogenere Verteilung der beiden Promotoren auf dem Trägermaterial erreicht worden. Die verschiedenen Katalysatoren weisen ein sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich der Produktgasbildung auf. Bei der Kombination Ni/Rh wird die Bildung des unerwünschten Acetaldehyds gegenüber den übrigen Katalysatoren am erfolgreichsten unterdrückt. Dabei sinkt der Acetaldehydgehalt bei der vorgemischten Variante der Promotoren bis auf einen Gehalt von 2% ab. Allerdings wird gleichzeitig die homogene Wassergas-Shiftreaktion unterdrückt, während die Methanisierungsreaktion stark ausgeprägt ist, was zu einem Methangehalt von 20,5% führt. Dieses Verhalten führt zu einem relativ niedrigen Wasserstoffgehalt von 34,4% im Produktgas. Bei den Kombinationen von Pt/Rh ist der Wasserstoffgehalt relativ hoch, allerdings ist gleichzeitig die Katalysatorselektivität zur Acetaldehydbildung sehr ausgeprägt. Am günstigsten für die Wasserstoffproduktion ist, in dem betrachteten Temperaturbereich, der mit Rhodium geimpfte Zinkoxidträger. Dort wird ein Wasserstoffgehalt von 76,2% erreicht und ein CO-Anteil von 4,2%, der anschließend in einer CO-Konvertierungsstufe noch weiter in Wasserstoff umgewandelt werden kann.

Kinetische Untersuchungen an verschiedenen Kobalt-Katalysatoren sind von Haga durchgeführt worden. Dabei steht der Einfluss des Trägermaterials [4.1.7] und der Einfluss der Dispersion des Promotors [4.1.8] im Vordergrund der experimentellen Untersuchungen. Ein wichtiges Ergebnis ist dabei die Erkenntnis, dass die Bildung von Wasserstoff beim Einsatz folgender Trägermaterialien in Verbindung mit dem Kobaltkatalysator abnimmt: Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/MgO > Co/SiO₂ > Co/C. Des Weiteren zeichnet sich der Co-Katalysator durch eine hohe Selektivität bezüglich der Methanisierungsreaktion aus Kohlenmonoxid und Wasser aus, die generell bei Katalysatoren mit Übergangsmetallen als Promotoren sehr ausgeprägt ist. Außerdem steigt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit der Kohlenmonoxidanteil im Reformat, während gleichzeitig der Kohlendioxid- und der Methananteil sinkt. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Kohlendioxid und Methan durch die Wassergas-Shift Reaktion gebildet werden. Die Methanisierungsreaktion und die Bildung von CO₂ infolge der Wassergas-Shift Reaktion ist vornehmlich beim Co/SiO₂-, Co/MgO- und beim Co/ZrO₂-Katalysator beobachtet worden, während der mit Aluminiumoxid als Trägermaterial versehene Kobalt-Katalysator die höchste Wasserstoffausbeute erreicht. Die Tabelle 4.4 verdeutlicht die Reformatgaszusammensetzung der verschiedenen Kobaltkatalysatoren in Abhängigkeit vom Trägermaterial.

Tabelle 4.4: Produktgaszusammensetzung bei verschiedenen Kobalt-Katalysatoren [4.1.8]

Katalysator	Reformierungs-Temperatur [K]	Produktgaszusammensetzung [mol-%]			
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
Co/Al ₂ O ₃	673	19	7,9	6,0	67
Co/ZrO ₂	673	23	3,1	8,9	65
Co/MgO	673	23	2,5	9,2	65
Co/SiO ₂	673	24	2,0	11	63
Co/C	673	23	2,4	16	58
Co/C	613	4,3	28	23	45

Durch unterschiedliche Herstellungsverfahren mit Nitrat-, Acetat- oder Chloridlösung ist am Beispiel eines Kobalt-Katalysators die Kristallgröße des Promotors variiert worden. Grundsätzlich wird am Co/Al₂O₃-Katalysator nachgewiesen, dass nicht nur das Trägermaterial, sondern speziell die Ladungsverteilung zwischen Trägermaterial und Promotor durch Beeinträchtigung des Adsorptionsverhaltens einen Einfluss auf die Ethanolreformierung hat. Die Ladungsverteilung ist direkt abhängig von der Kristalldispersität des Promotors. Die Selektivität der Ethanol-Dampfreformierungsreaktion nimmt mit anwachsenden Kristallkörnern zu. Generell wird beim Co-Katalysator unterhalb 673 K als Hauptprodukt Acetaldehyd gebildet, was darauf deutet, dass die Wasserstoffbildung über den Zwischenschritt der Acetaldehydbildung abläuft. Oberhalb von 673 K wird vollständiger Ethanolumsatz erreicht.

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Trägermaterialspezifikation von Al₂O₃ auf die Ethanolumwandlung in ein wasserstoffreiches Produktgas ist von Luengo [4.1.9] untersucht worden. Dabei ist Nickel (4 %), Kupfer (0,75 %) und Chrom (0,25 %) als Promotoren auf dem Träger γ -Al₂O₃ (innere BET-Oberfläche 79 m²/g) oder α -Al₂O₃ (innere BET-Oberfläche 9 m²/g) verwendet worden. Die Tabelle 4.5 verdeutlicht die Gaszusammensetzung bei einer Reaktionstemperatur von 573, 673 und 773 K.

Tabelle 4.5: Produktgaszusammensetzung bei Ni-Cu-Cr-Katalysator in Abhängigkeit vom Trägermaterial [4.1.9]

Katalysator	Temperatur [K]	Produktgaszusammensetzung [mol-%]							
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OHCH ₃	C ₂ H ₄	CH ₃ OH
α -Al ₂ O ₃	573	-	22	22	33	19	0	0	5
α -Al ₂ O ₃	673	6	22	29	33	10	0	0	0
α -Al ₂ O ₃	773	15	11	39	26	9	0	0	0
γ -Al ₂ O ₃	573	1	8	8	33	26	0	0	18
γ -Al ₂ O ₃	673	1	0	0	32	38	9	4	4
γ -Al ₂ O ₃	773	6	2	2	37	39	0	12	1

Im direkten Vergleich der beiden unterschiedlichen Trägermaterialien wird deutlich, dass beim γ -Al₂O₃ die Gaskomponenten CO, CO₂, CH₄ und H₂ bevorzugt gebildet werden, während α -Al₂O₃ zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte (Methanol, Ethen, Essigsäure) durch Dehydrierung und Dehydratation neigt.

Den verschiedenen Promotoren werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen zugeordnet. Nickel ist für das Aufspalten der C-C Bindung beim Ethanol verantwortlich, wobei Methan, CO und Wasserstoff gebildet werden. Kupfer und Chrom bilden aus dem Ethanol unter Anwesenheit von Wasser Methanol,

welches anschließend zu CO und Wasserstoff weiterreagiert. Mit zunehmenden Temperaturen verschwindet das Methanol, und Kohlendioxid wird bei gleichzeitiger Abnahme von Wasser gebildet, was auf die Wassergas-Shift-Reaktion schließen lässt. Außerdem kann mit zunehmendem S/C-Verhältnis im Eduktstrom mit einer Zunahme von Wasserstoff und Kohlendioxid gerechnet werden, das aus Methan und Wasser gebildet wird.

In zwei Veröffentlichungen von Laborde [4.1.10 und 4.1.11] werden die Mechanismen der Dampfreformierung von Bioethanol an Ni/Cu/K-Katalysatoren vorgestellt. Als Nebenprodukte werden Acetaldehyd, Essigsäure und Diethylether im Produktgas detektiert.

In [4.1.10] wird der Einfluss von Nickel auf die Dampfreformierung von Bioethanol bei 300°C untersucht. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Nickelgehalt (0 – 6 Gew.-%) das Aufbrechen der C-C Bindung gefördert wird. Dadurch wird weniger Acetaldehyd und Essigsäure gebildet, so dass die gasförmigen Komponenten (CO, CH₄) zunehmen. Die Produktgaszusammensetzung wird durch die Wassergas-Shift-Reaktion nicht beeinflusst, was sich durch niedrige Kohlendioxidanteile im Produktgas abzeichnet. Die Bildung von Diethylether durch Dehydratation von Ethanol wird durch Zugabe von Pottasche, welches die sauren Zentren des Trägermaterials neutralisiert, vermieden.

In [4.1.11] wird der Einfluss der Kupferbeladung als aktiver Katalysatorpromotor untersucht. Ein Ergebnis ist, dass bei einer Reformiertemperatur von 300°C mit zunehmenden Kupfergehalt der spezifische Umsatz Ethanol/g_{Cu} sinkt. In gleichem Maße sinkt mit zunehmendem Kupfergehalt die massenspezifische Fläche (m²_{Cu}/g_{Cu}) der Kupferkristalle.

Highfield [4.1.12] verdeutlicht mit experimentellen Untersuchungen an einem Cu/Co-Mg-Katalysator den Einfluss von Alkalimetallionen auf die Bildung von Kohlenstoff bei der Dampfreformierung von Ethanol bei einer Temperatur von T_{Ref.} = 350 °C. Es zeigt sich, dass die Kohlenstoffbildung durch die unterschiedlichen Alkali-Metalle in folgender Reihenfolge unterdrückt wird: Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺. Des Weiteren untersuchte Highfield [4.1.13] die Mechanismen der Dampfreformierung von Ethanol am Beispiel eines Cu/Co-MgO-Katalysators.

Cowley [4.1.14] weist bei der Untersuchung von Edelmetallkatalysatoren bei der selektiven Oxidation von Methanol in Kohlenmonoxid nach, dass durch Neutralisation der Lewisäure von γ -Aluminium-Trägermaterial die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Aldehyde oder Ethen unterdrückt werden kann.

4.2 Beschreibung der Versuchsanlage für das Katalysatorscreening

Im aktuellen Kapitel werden die im Verlauf dieser Arbeit während der Katalysatoruntersuchung erzielten Messergebnisse präsentiert. Das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage für das Katalysatorscreening wird in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Gesamtanlage setzt sich aus den unten näher beschriebenen Baugruppen zusammen.

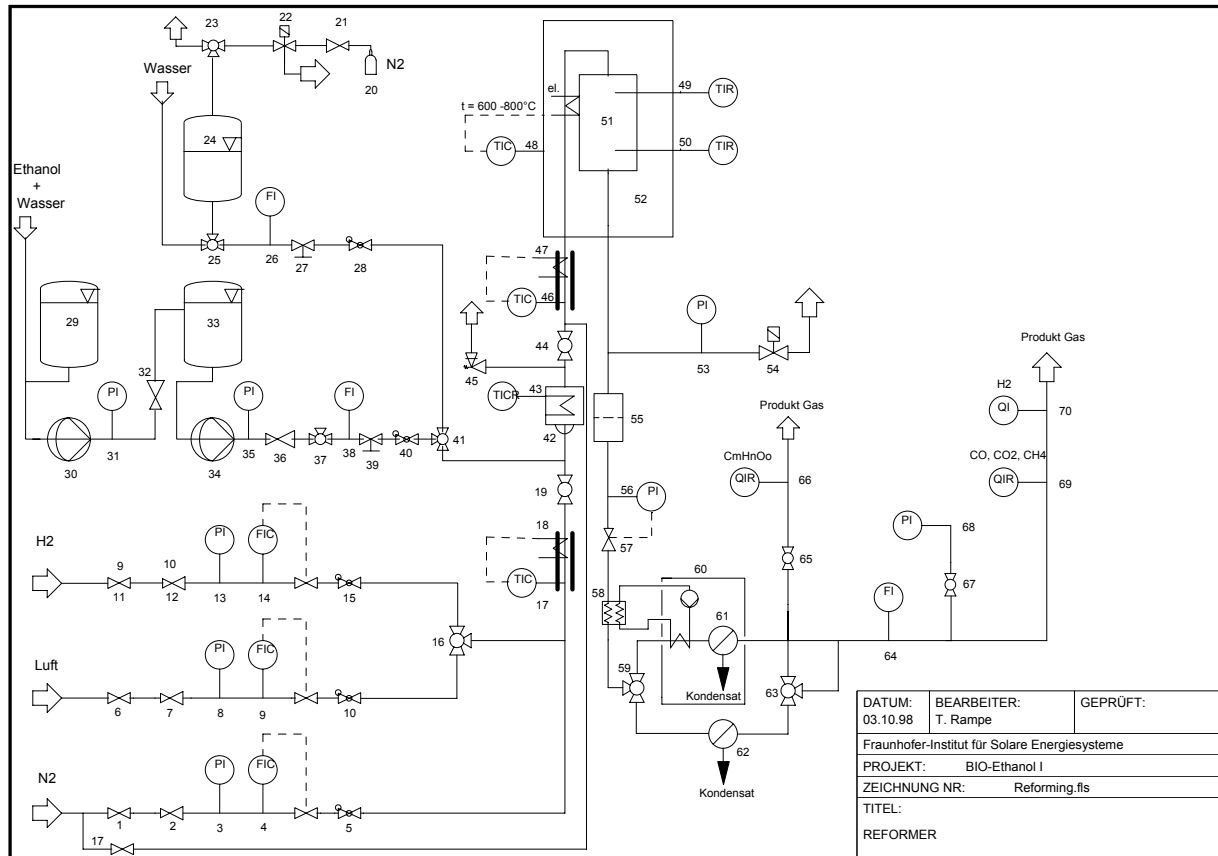


Abbildung 4.2: Versuchsanlage für das Katalysatorscreening zur Ethanolreformierung

Eduktdosierung (1 - 41):

Zur Bereitstellung des Eduktvolumenstroms von maximal 50 ml/h fördern zwei seriell geschaltete Pumpen einen Ethanol/Wasser-Massenstrom, und erzeugen gleichzeitig ein Druckniveau, welches um 7 bar über dem Betriebsdruck des Reformers liegt. Dieses Druckpotential ist notwendig, damit während der Reformierungsreaktion im Reaktor ein gleichbleibendes Druckniveau ohne Pulsieren der Volumenstromförderung gewährleistet ist. Die beiden Pumpen arbeiten jeweils bei einem maximalen Druckverhältnis von $\Delta = 4$, wodurch eine Dampfblasenbildung im Ansaugkanal der Membranpumpen und somit ein diskontinuierlicher Förderstrom verhindert werden kann.

Eduktverdampfung (42 - 47):

Zur Phasenänderung des flüssigen Ethanol/Wasser-Gemisches wird einem Rohrverdampfer mit einem Heizmantel elektrische Wärme (max. 350 W) zugeführt. An der Zuleitung in den Verdampfer ist ein Sinterkörper fixiert, der eine Tropfenbildung bei der flüssigen Eduktzugabe verhindert. Dadurch wird ein

Pulsieren in der Eduktvolumenstromförderung, durch diskontinuierliche Tropfenverdampfung, vermieden.

Reaktor (48 – 52):

Nach der Verdampfung des Eduktvolumenstroms tritt das Gasgemisch von oben in den Reaktor ein. Durch einen Vordruckregler (57), der in der Ausgangsleitung des Reaktors installiert ist, wird der eigentliche Reformierdruck im Reaktor definiert, der mit Hilfe des Druckmanometers (56) abgelesen wird. Ein Feinfilterelement (55), welches vor den Vordruckregler geschaltet ist, verhindert, dass eventuell ausgetragenes Quarzsand- oder Katalysatormaterial den Ventilsitz des Reduzierventils zerstört. Die Temperaturregelung im Reaktor erfolgt über einen elektrischen Röhrenofen ($Q_{\max} = 2 \text{ kW}$) der in 3 Heizzonen unterteilt ist. Um Unregelmäßigkeiten bei der Eduktzufuhr oder der Reformierreaktion frühzeitig wahrnehmen zu können, wird der Differenzdruck zwischen Verdampfer und Reaktor aufgezeigt. Sofern es infolge von Kohlenstoffbildung zur Verringerung des freien Strömungsquerschnitts in der Zuleitungen zum Reaktor kommt, kann dies frühzeitig durch Ansteigen der Druckdifferenz ($\Delta p > 0,5 \text{ bar}$) zwischen Verdampfer und Reformeraustritt wahrgenommen werden.

Produktgaskühlung, Kondensat- und Volumenstrommessung: (58 – 64):

Da ein Auskondensieren des Wassers in den Küvetten des NDIR-Spektrometers vermieden werden muss, wird das Produktgas in einem vorgeschalteten Kryostaten (60) auf 4°C gekühlt. Das dabei anfallende Kondensat wird in einem Glasbehälter (61) aufgefangen und steht nach den jeweiligen Versuchsreihen für die Bilanzierung der Molenströme zur Verfügung. Vor der Gasanalyse wird der trockene Gasvolumenstrom in einem Balgengaszähler (64) (Fa. Ritter, Bochum) bei Umgebungstemperatur und -druck erfasst. Mit dem idealen Gasgesetz und den dazu erfassten Messgrößen Temperatur und Druck kann der Normvolumenstrom des trockenen Produktgases berechnet werden.

Gasanalyse (65 – 70):

Für die quantitative Bestimmung des Methan-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehaltes im Produktgas wird ein Nicht-Dispersives-Infrarot-Spektrometer (69) (URAS 10 E; Fa. Hartmann & Braun, Mannheim) eingesetzt. Über einen Bypass zieht eine interne Membranpumpe einen Teilstrom aus dem Reformierproduktgas ab, so dass gewährleistet wird, dass der Messgasvolumenstrom im Bereich von 1 bis 60 l/h liegt. Jeder der drei Messkanäle hat zwei Messbereiche; von 0 - 4 bzw. 0 - 20 Vol.-%.

Da insbesondere bei hohen Reformierungsdrücken die CO_2 -Konzentration im Produktgas den maximalen Konzentrationsbereich von 20% überschreitet, wird in diesem Fall das Reformergas mit einer Gasmischpumpe mit Stickstoff im Verhältnis 1:1 verdünnt, so dass eine Analyse auch in diesem Fall möglich ist. Der Wasserstoffanteil im Produktgas wird mittels Wärmeleitdetektor (70) (Caldos 17; Fa. Hartmann & Braun) detektiert. Für die verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen stehen drei unterschiedliche Messbereiche zur Verfügung, 0 – 50, 0 - 75 und 0 – 100 Vol.-%.

Parallel zum NDIR-Spektrometer ist ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (66) (Vektor 22; Fa. Bruker, Karlsruhe) geschaltet, das zur qualitativen Bestimmung der, während der Ethanolreformierung auftretenden, höhersiedenden Kohlenwasserstoffe eingesetzt wird. Während des Katalysatorscreenings konnten in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysatormaterial und der jeweiligen Reformierungstemperatur, Ethen und Acetaldehyd als Restkohlenwasserstoffe im Produktgas festgestellt werden. Sonstige höhersiedende Kohlenwasserstoffe können nicht detektiert werden, da die ausgeprägten Spektralbanden des Methans und Wassers etwaige Banden der Restkohlenwasserstoffe durch ihren hohen Konzentrationsanteil im Produktgas überlagern. Die folgende Tabelle 4.6 gibt einen

Überblick über die Messbereiche und die relativen Toleranzwerte der verwendeten Dosiereinrichtungen und Mess- und Analysegeräte, die die Auswertung der Messergebnisse beeinflussen.

Tabelle 4.6: Messbereiche und relative Toleranzen der Mess- und Analysegeräte

Funktionseinheit	Mess-, Dosierbereich	Gaskomp	Toleranz	Bezeichnung	Firma
NDIR-Spektrometer	MB 1: 0 – 4 Vol.-% MB 2: 0 – 20 Vol.-%	CH ₄ ; CO; CO ₂	+/- 2%	URAS 10 E	Hartmann & Braun
Wärmeleitdetektor	MB 1: 0 – 50 Vol.-% MB 2: 0 – 75 Vol.-% MB 3: 0 – 100 Vol.-%	H ₂	+/- 2%	Caldos 17	Hartmann & Braun
Schwebekörper- durchflussmesser	6,8 – 68 ml/h	—	5%	Brooks-Klein- durchflussmesser	Westphal
Trommelgaszähler	1 – 60 dm ³ /h	—	+/- 0,2%	TG 05	Ritter
Gasmischvorrichtung	43,6 bzw. 24,2 l/h	—	max. +/- 0,06%	SA 18; SA 27	Wüsthoff
Manometer	0 – 10 bar	—	+/- 1,6%	Differenzdruck- manometer	WIKA
Thermoelemente	0 – 1350 K	—	1,5%	NiCr/Ni	Rössel

Datenerfassung:

Die Spannungssignale des NDIR-Spektrometers, des WLD's und der Thermoelemente werden von einem Datenlogger LSB 36 III der Firma Linseis erfasst und über eine parallele Schnittstelle an einen herkömmlichen PC übertragen. Die Aufbereitung und Darstellung der Daten erfolgt mit der Software CarLab der Firma APM Software.

Modifikationen an der Versuchsanlage während der Inbetriebnahme:

Während der ersten Versuchsphase wurde das Druckpotential zur Eduktstromförderung durch ein Stickstoffpolster (Gasflasche $p_{\max.} = 200$ bar) im Vorratsbehälter erzeugt. Diese Vorgehensweise hat sich während der Versuchsdurchführung allerdings nicht bewährt, da sich ein bestimmter Anteil des Stickstoffs im Ethanol/Wasser-Gemisch gelöst hat. Der gelöste Stickstoff ist durch den Druckabfall des Reduzierventils im Schwebekörperdurchflußmesser wieder ausgegast. Bei den Versuchen haben sich die Stickstoffgasblasen in der waagerecht verlegten Rohrleitung angesammelt. Nach einer bestimmten Betriebsdauer ist durch die Zunahme der Gasphase eine kontinuierliche Förderung des flüssigen Eduktvolumenstroms nicht mehr möglich gewesen. Durch Entlüften der Rohrleitung hat sich wieder ein gleichmäßiger Volumenstrom eingestellt. Abhilfe der diskontinuierlichen Volumenstromförderung wird durch die beiden seriell geschalteten Membranpumpen zur Eduktförderung erzielt. Vor dem eigentlichen Katalysatorscreening sind die beiden Eduktströme Ethanol und Wasser durch zwei separate Rotameter dosiert worden. Durch die Problematik der Dampfblasenbildung nach dem Reduzierventil ist teilweise ein S/C-Verhältnis von 1,5 mol_{H₂O}/atom_C unterschritten worden. Dadurch kam es im Reaktor bzw. in der Rohrwendel vor dem Reaktor zur Kohlenstoffbildung. Durch Vermischen der beiden Edukte im gewünschten S/C-Verhältnis und gemeinsames Dosieren durch einen Schwebekörperdurchflussmesser kann die Kohlenstoffbildung, infolge von inhomogenen Mischungsverhältnissen, vermieden werden.

4.3 Aufbau des Rohrreaktors für das Katalysatorscreening

Grundlage für die Auslegung des Reformierungsreaktors ist ein vorgegebener Massenstrom vom 10,3 g/h Ethanol und eine auf das gasförmige Ethanol bezogene Raumgeschwindigkeit von 500 $[\text{N}_{\text{Ethanol}}/\text{h} \cdot \text{I}_{\text{Kat}}]$. Aus diesen Vorgaben berechnet sich für das Katalysatormaterial ein Gesamtvolumen von 10 cm^3 .

Die Wärmeenergie, die zum Aufheizen des Reaktors während der Anfahrphase benötigt wird, und der Wärmestrom für die endotherme Reformierreaktion wird durch einen elektrischen Röhrenofen, in dem der Reaktor zentrisch angeordnet ist, von außen zugeführt. Die Abbildung 4.3 zeigt den konstruktiven Aufbau des Rohrreaktors und die Anordnung der Katalysatorschüttung im Reaktor.

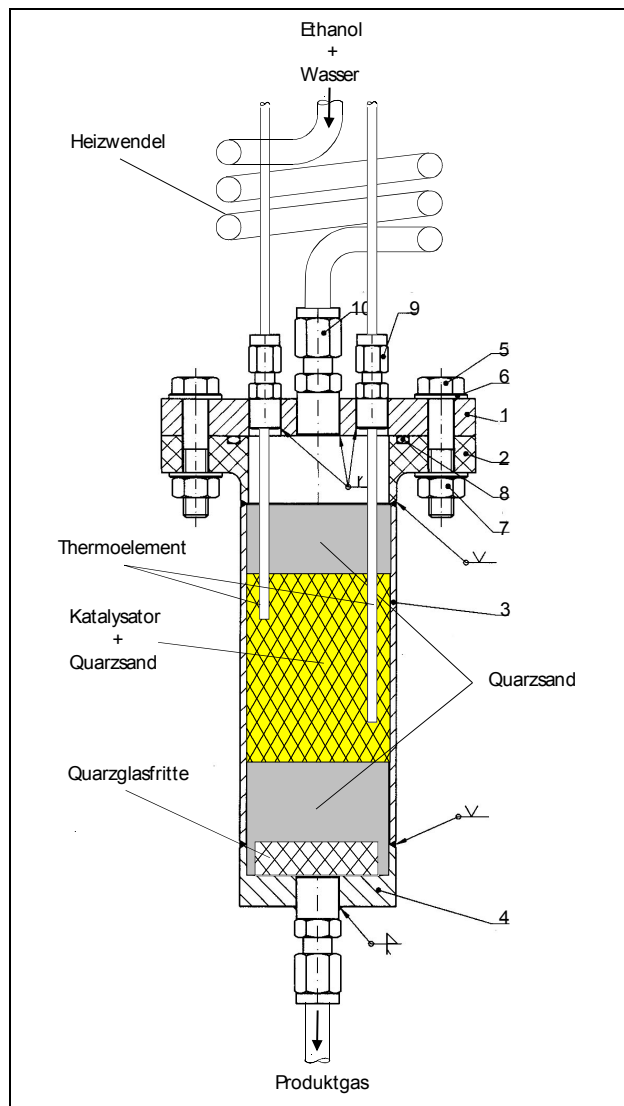


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Versuchsreaktors siehe auch [4.3.1]

Bevor das Eduktgas über den Flansch in den Reaktor einströmt, wird es in der vorgeschalteten Wendel aufgewärmt. Zur Vergleichmäßigung des Strömungsprofils wird das Eduktgas nach Eintreten in den Reaktor durch eine 25 mm dicke Quarzsandschicht geführt. Danach durchströmt das Eduktgas das eigentliche Katalysatormaterial (10 cm^3), wobei die Katalysatorpellets im Volumenverhältnis 1:10 mit Quarzsand vermischt sind. Der Quarzsand in der Reaktionszone wirkt wie ein inerter Feststoff, der als Wärmespeicher fungiert. Infolge der relativ hohen Reaktionsenthalpie von $235 \text{ kJ/mol}_{\text{Eth}}$ bei der Ethanolreformierung wird dem Katalysatormaterial während der Umsetzung von Ethanol ein hoher Anteil an Wärme entzogen. Damit gewährleistet wird, dass in der Reaktionszone möglichst isotherme Zustandsbedingungen herrschen, wird dem Katalysator Quarzsand beigemischt, so dass theoretisch eine Volumeneinheit Katalysator von 10 Volumeneinheiten Quarzsand umgeben ist. Die Durchmesser der Katalysatorpellets liegen im Bereich von 100 bis 200 μm , die Quarzsandkörner haben einen Durchmesser von 200 – 300 μm .

Die Temperatur in der Katalysator/Quarzsand-Schüttung wird mit zwei Ni/CrNi-Thermoelementen erfasst. Durch die separate Dreizonentemperaturregelung am Röhrenofen kann ein relativ homogenes Temperaturprofil in der Reaktionszone eingestellt werden. Die maximale Temperaturdifferenz im oberen und unteren Bereich der Katalysatorschüttung beträgt während der Reformierreaktion maximal 10 K. Unterhalb der Reaktionszone ist nochmals eine Quarzsandschüttung mit einem Volumen von 66 cm^3 platziert, die verhindert, dass bedingt durch die Querschnittsverengung von 47 auf 4 mm Durchmesser sich die Totzonen im Wandbereich des Reaktors in der eigentlichen katalytischen Reaktionszone befinden. Direkt am Reaktorausstritt ist eine Quarzglasfritte platziert, die das Austreten von Quarzsand bzw. Katalysatormaterial vermeiden soll.

Werkstoffwahl für den Reformierreaktor

Für den bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzten Reaktor ist der hitzebeständige austenitische Edelstahl Cronifer 2520 - Alloy 310 mit der Werkstoff-Nr. 1.4841 gewählt worden, der normalerweise im Ofenbau seine Anwendung findet. Dieser Werkstoff zeichnet sich durch einen relativ hohen Chrom-Gehalt von 25 Gew.-% aus. Durch die kubisch-raumzentrierte Struktur des Chroms weist dieser eine lückenlose Mischbarkeit mit dem ferritischen Eisenwerkstoff ($\alpha\text{-Fe}$) auf. Allerdings besteht diese Eigenschaft nur im Hochtemperaturbereich oberhalb $820 \text{ }^\circ\text{C}$. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich eine intermetallische Eisen-Chrom-Verbindung. Diese sogenannte Sigmaphase führt zu einem Verlust an mechanischer Duktilität und Korrosionsbeständigkeit gegenüber oxidierender Atmosphäre. Durch den überwiegenden Einsatz des Reaktors im Bereich von $600 - 700^\circ\text{C}$ kommt es, durch den oben beschriebenen Effekt, zur Mischkristallversprödung [4.3.2], der die Zeitstandfestigkeit ungünstig beeinflusst, so dass dieser Werkstoff bei gleichzeitiger Druck- und Temperaturbeanspruchung für lange Betriebsintervalle nicht geeignet ist.

Günstigere Eigenschaften bei diesen Beanspruchungsmerkmalen hat der hochwarmfeste austenitische Werkstoff Nicrofer 3220 HT - Alloy 800 HT mit der Werkstoff-Nr. 1.4958, der einen niedrigeren Chrom-Gehalt aufweist und dadurch nicht zur Sigmaphasenbildung neigt. Somit ist er besser geeignet für die Ethanolreformierung. Außerdem ist die Zunderfestigkeit durch den höheren Nickelgehalt (31 anstatt 20 Gew.-%) besser als beim Werkstoff 1.4841. Diese Zunderfestigkeit kommt insbesondere bei Temperatur-Wechselbeanspruchung zur Geltung, was bei einem Kinetikreaktor durch das ständige An- und Abfahren nach einer Katalysatortestung zum Tragen kommt.

Für die Entwicklung des Reformers im kW-Bereich ist aus diesem Grund der hochtemperaturfeste Werkstoff mit der Nr. 1.4876 zum Einsatz gekommen.

Experimentell untersuchte Katalysatoren während des Katalysatorscreenings

Die wichtigsten technischen Daten und die Einsatzbereiche in der Verfahrenstechnik der beim Katalysatorscreening eingesetzten Katalysatoren werden in der folgenden Tabelle 4.7 dargestellt. Es handelt sich um kommerzielle Katalysatoren, die entweder für die Methanreformierung oder sonstige industrielle Gasprozesse (Kracken, Dehydrierung, Gasreinigung) Anwendung finden.

Tabelle 4.7: Kenndaten der bei den kinetischen Messungen verwendeten Katalysatoren

Abk.	Bezeichnung	Zusammensetzung	Form; Abmessung	Einsatzgebiet
Ni	G-56 H	15 % Ni; α -Al ₂ O ₃	Ringe 17x17x6	Hochdruckreformierung
	G-90 C	15 % Ni; KeramiK	Ringe 16x16x6	Reformierung von Propan, Butane; bei hohem Druck
PN	G-43 A	0,1 % Pt; 3 % Ni	Pellets 4,5x4,5	Methanol Kracken zur Synthesegaserzeugung
NP	T-4374	Pd; Ni		
Pt	K 0140	0,5 % Pt; Al ₂ O ₃	Pellets 3x3	Katalytische Gasreinigung
Pd	K 0240	0,5 % Pd; Al ₂ O ₃	Pellets 3x3	Katalytische Gasreinigung
Ru	K 0440	0,5 % Ru; Al ₂ O ₃	Pellets 3x3	Katalytische Gasreinigung
Pe	Kontakt 4410	CoO; MaO; LaO; StrO		

Zum Erreichen der maximalen Katalysatoraktivität muss bei nickelhaltigen Katalysatoren das Nickeloxid zu metallischem Nickel reduziert werden. Dazu werden die betreffenden Katalysatoren vor dem Einsatz für die Dampfreformierung mit einem Stickstoff/Wasserstoff-strom über eine Dauer von 5 Stunden reduziert. Zur Vermeidung einer Versinterung der aktiven Zentren durch Überhitzung infolge der stark exothermen Oxidationsreaktion des Wasserstoffs wird die Wasserstoffkonzentration im Stickstoffvolumenstrom zu Beginn auf 2 Vol.-% eingestellt. Mit fortschreitender Reduzierungszeitdauer kann diese dann auf 5 Vol.-% erhöht werden. Der Gesamtvolumenstrom des Stickstoff/Wasserstoff-Gemischs wird so dosiert, dass bei einer Katalysatormenge von 10 cm³ eine Raumgeschwindigkeit von 3000 l_{N, Gas}/(h*l_{Kat.}) erreicht wird.

Um bei den unterschiedlichen Katalysatoren eine Aktivitätsänderung durch Einfahrprozesse oder Deaktivierungen durch Versinterungen der aktiven Zentren festzustellen, wird der erste Test am Ende der Versuchsreihe mit identischen Parametereinstellungen wiederholt, so dass durch Aktivitätsänderungen bedingte Abweichungen bei der Gaszusammensetzung festzustellen wären. Über einen Messzeitraum von ca. 20 – 30 Stunden pro Messreihe sind allerdings Abweichungen in der Produktgaszusammensetzung, die außerhalb der zulässigen Messtoleranz liegen, nicht festgestellt worden.

4.4 Darstellung der Versuchsergebnisse des Katalysatorscreenings

Für die Versuchsauswertung werden spezifische Kenngrößen definiert, damit ein repräsentativer Vergleich zwischen den einzelnen Versuchsreihen möglich ist. Eine wichtige Kenngröße für die Effizienz des eingesetzten Katalysatormaterials ist die Affinität zur Produktgasbildung. Um den Einfluss möglicher Schwankungen der Eduktdosierung auf die Gasmengenproduktion bei der Ethanolreformierung zu eliminieren, wird der erzeugte Gasmolenstrom mit dem zugeführten Ethanolmolenstrom normiert.

$$\text{Normierter Gasmolenstrom} = \frac{\dot{n}_{\text{Gas},a}}{\dot{n}_{\text{Eth},e}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die Ausbeute an Wasserstoff ist definiert durch das Verhältnis der gewünschten Produktmenge an Wasserstoff und der eingesetzten Eduktschlüsselkomponente Ethanol. Zur Bestimmung der stöchiometrischen Koeffizienten ξ_i wird das thermodynamische Gleichgewicht bei 600°C bzw. 700°C, einem S/C von 4 mol_{H₂O}/atom_C und einem Druck von 2 bar herangezogen. Dadurch ist die Wasserstoffausbeute der verschiedenen Katalysatoren direkt mit dem theoretisch möglichen Wasserstoffstrom gekoppelt. Die Parameter sind so gewählt worden, dass die theoretisch maximal mögliche Produktion an Wasserstoff berücksichtigt wird.

$$H_2 - \text{Ausbeute} = \frac{\dot{n}_{H_2,a} - \dot{n}_{H_2,e}}{\dot{n}_{\text{Eth},e}} \cdot \frac{|\nu_{\text{Eth}}|}{|\nu_{H_2}|} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Zur Bestimmung der Eduktmolenströme werden die Molenbilanzen der Elemente C, H und O aufgestellt.

$$\text{C-Bilanz:} \quad 2\dot{n}_{C_2H_6O} = (\xi_{CO} + \xi_{CO_2} + \xi_{CH_4} + \sum m \cdot \xi_{CmHn}) \cdot \dot{n}_{PG,tr} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

$$\text{O-Bilanz:} \quad \dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{H_2O,e} = \dot{n}_{CO} + 2\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{H_2O,a} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

$$\text{H-Bilanz:} \quad 6\dot{n}_{C_2H_6O} + 2\dot{n}_{H_2O,e} = 4\dot{n}_{CH_4} + 2\dot{n}_{CO_2} + 2\dot{n}_{H_2O,a} + \sum n \cdot \dot{n}_{CmHn} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

$$\text{Gesamtbilanz:} \quad \dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{H_2O,e} = \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{H_2O,a} + \sum \dot{n}_{CmHn} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Für die Auswertung werden die mit dem NDIR-Spektrometer und Wärmeleitdetektor gemessenen Volumenanteile an Methan, CO, CO₂ und Wasserstoff des trockenen Volumenstroms verwendet. Des Weiteren wird der mit dem Balgenstromzähler erfasste Volumenstrom und der im Kryostaten auskondensierte Massenstrom bei der Bilanzierung berücksichtigt. Die an 100 % fehlende Menge im trockenen Gasstrom wird als Restkohlenwasserstoff gewertet, welcher als dampfförmiges Ethanol bei der Bilanzierung berücksichtigt wird. Der während der Messungen anfallende Kondensatstrom wird als reines Wasser betrachtet. Bei der Bestimmung des trockenen Gasvolumenstroms wird der Sättigungszustand des getrockneten Produktgases im Balgenzähler berücksichtigt.

In den folgenden Abbildungen 4.4 – 4.9 werden die Versuchsergebnisse der verschiedenen Katalysatoren bezüglich ihrer Produktgasbildung in Abhängigkeit vom Druck bei der Reformierungstemperatur von 600 und 700 °C und einem S/C-Verhältnis von 2, 3 und 4 mol_{H₂O}/atom_C dargestellt. Damit die verschiedenen Messreihen reproduzierbar und untereinander vergleichbar sind, wird der trockene Produktgasmolenstrom mit dem in den Reaktor eintretenden Ethanolmolenstrom normiert.

Zur Bewertung der Affinität zur Gasproduktion der verschiedenen Katalysatoren wird gleichzeitig der normierte Produktgasmolenstrom, der im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts gebildet wird, dargestellt.

Entsprechend der stöchiometrischen Reaktionsgleichung (Gl. 3.3) können pro Mol Ethanol maximal 8 Mol Produktgas bei der Dampfreformierung von Ethanol erzeugt werden, wobei maximal 6 Mol bzw. 75 % Wasserstoff entstehen. Dieser maximale Produktgasstrom wird bei den experimentellen Versuchen nicht erreicht, da neben Wasserstoff und CO₂ noch Methan, CO und noch Restkohlenwasserstoffe bei der Reformierung entstehen.

Generell zeigen die verschiedenen Katalysatoren bei der Dampfreformierung ein identisches Verhalten. Ein Ansteigen des Reformierungsdrucks führt, entsprechend den thermodynamischen Berechnungen, zu einer qualitativ niedrigeren Produktgasbildung.

So nimmt beim Nickelkatalysator bei 600 °C und einem S/C Verhältnis von 4 mol_{H₂O}/atom_C bei einem Druckanstieg von 2 auf 9 bar der normierte Gesamtgasmolenstrom von 6,3 auf 5,3 (mol/h)_{Gas}/(mol/h)_{Eth} ab.

Beim Vergleich der Versuchsreihen mit einer Reformierungstemperatur von 600 °C wird deutlich, dass mit ansteigendem S/C-Verhältnis der erzeugte Produktgasstrom zunimmt. So steigen zum Beispiel bei einem Druck von 9 bar die normierten Produktgasmolenströme beim Ruthenium- und Nickelkatalysator von ungefähr 4,2 auf 5,3 (mol/h)_{Gas}/(mol/h)_{Eth} an.

Des Weiteren lässt sich erkennen, dass die Streuung der einzelnen Katalysatorkurvenverläufe mit zunehmendem Druck abnimmt. Dieses Verhalten ist sowohl bei S/C 2, 3 und 4 mol_{H₂O}/atom_C zu beobachten, wobei beim niedrigen S/C-Verhältnis die Produktmolenströme mit Zunahme des Drucks auf einen Punkt zulaufen, während bei höheren S/C Verhältnissen die Streuung der verschiedenen Kurvenverläufe zunimmt.

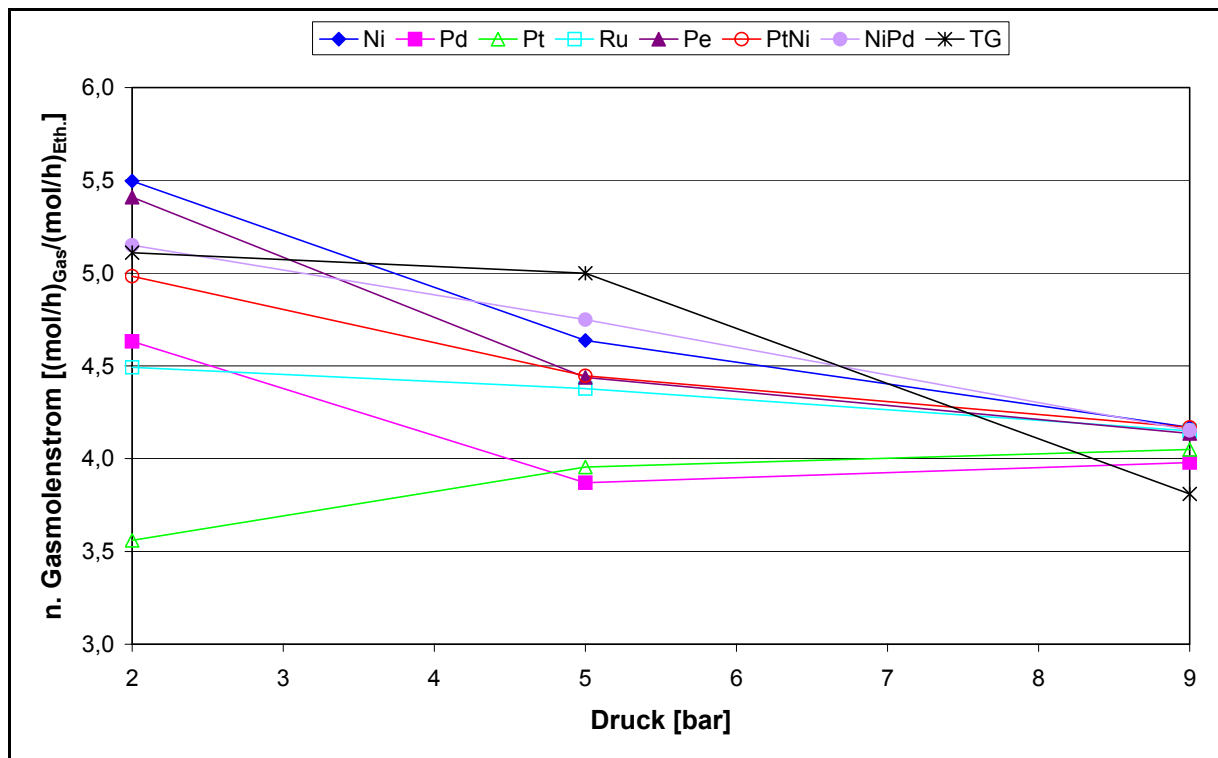


Abbildung 4.4: Normierter Reformerproduktgasstrom (siehe Gl. 4.3) verschiedener Katalysatoren in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 2 molH₂O/atomC; T = 600 °C

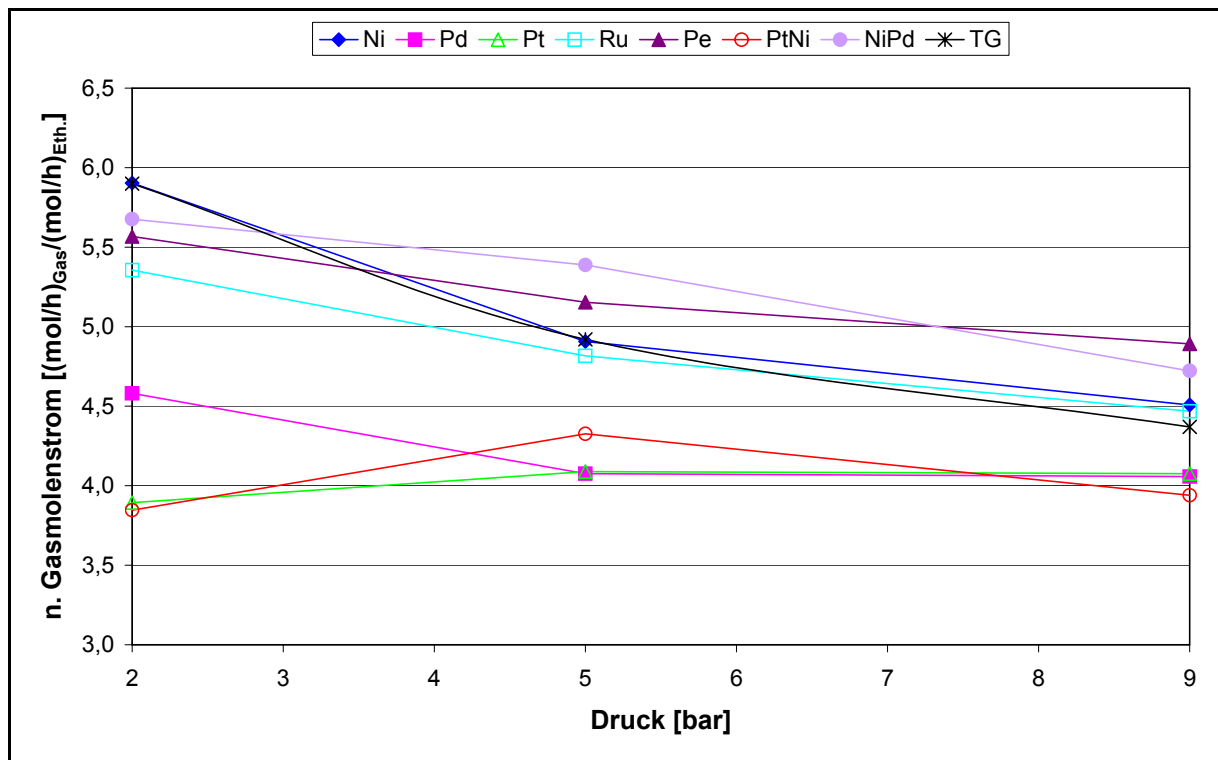


Abbildung 4.5: Normierter Reformerproduktgasstrom in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 3 molH₂O/atomC; T = 600 °C

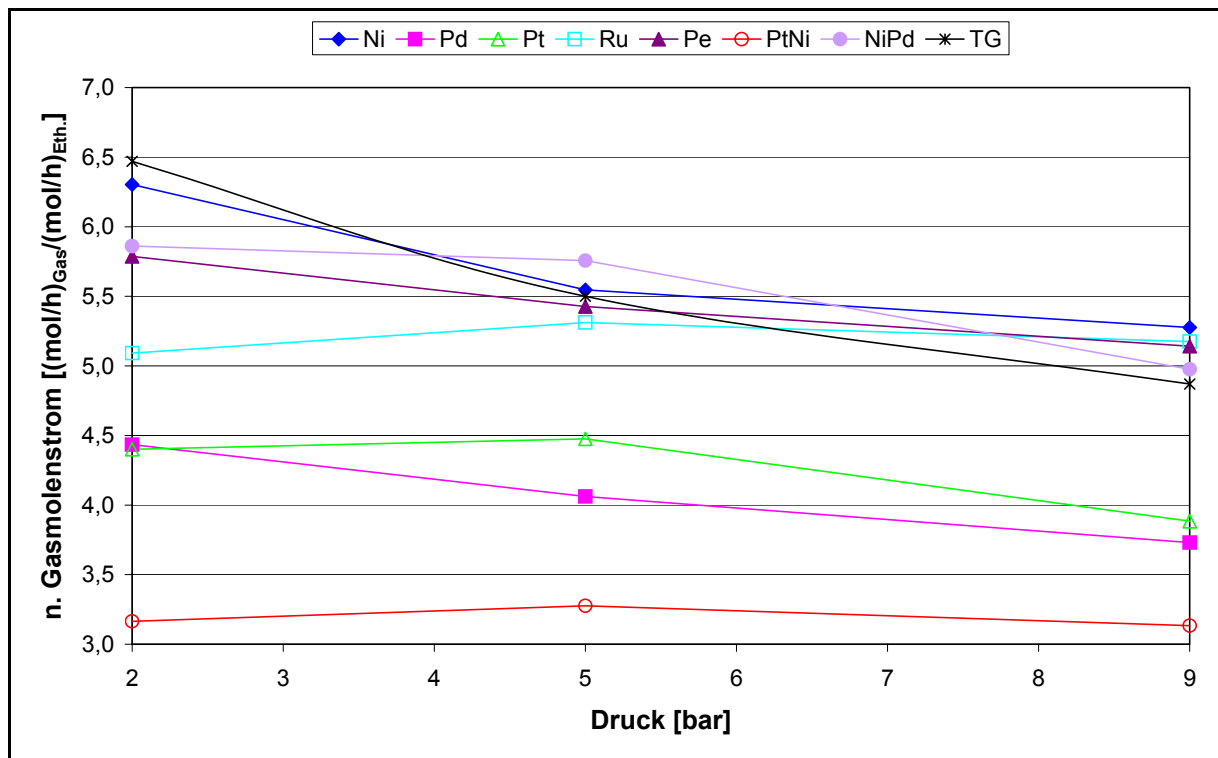


Abbildung 4.6: Normierter Reformierproduktgasstrom in Abhängigkeit vom Druck; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$

Die über den Druck aufgetragenen normierten Produktgasströme zeigen bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ vergleichbare Verläufe zu denen bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit zunehmendem Druck und abnehmendem S/C Verhältnis sinkt der Produktgasstrom.

Allerdings wird beim direkten Vergleich der Produktgasmolenströme bei 600°C und 700°C offensichtlich, dass eine Temperaturerhöhung eine bemerkenswerte Produktgaserhöhung zur Folge hat. So steigt beim Nickelkatalysator bei $S/C \ 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ und 9 bar die Gasproduktion von $5,3$ auf $6,0 \text{ (mol/h)}_{\text{Gas}}/(\text{mol/h)}_{\text{Eth.}}$ an.

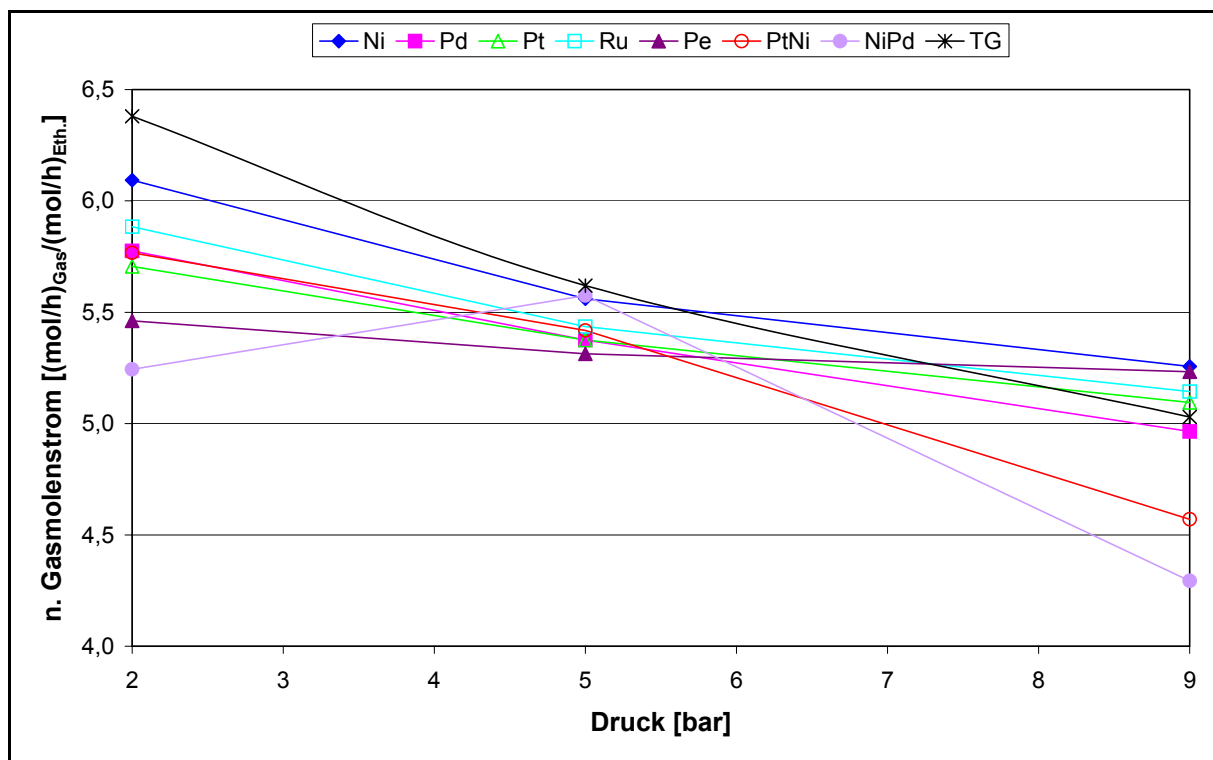


Abbildung 4.7: Normierter Reformierproduktgasstrom in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 2 mol_{H2O}/atom_C; T = 700 °C

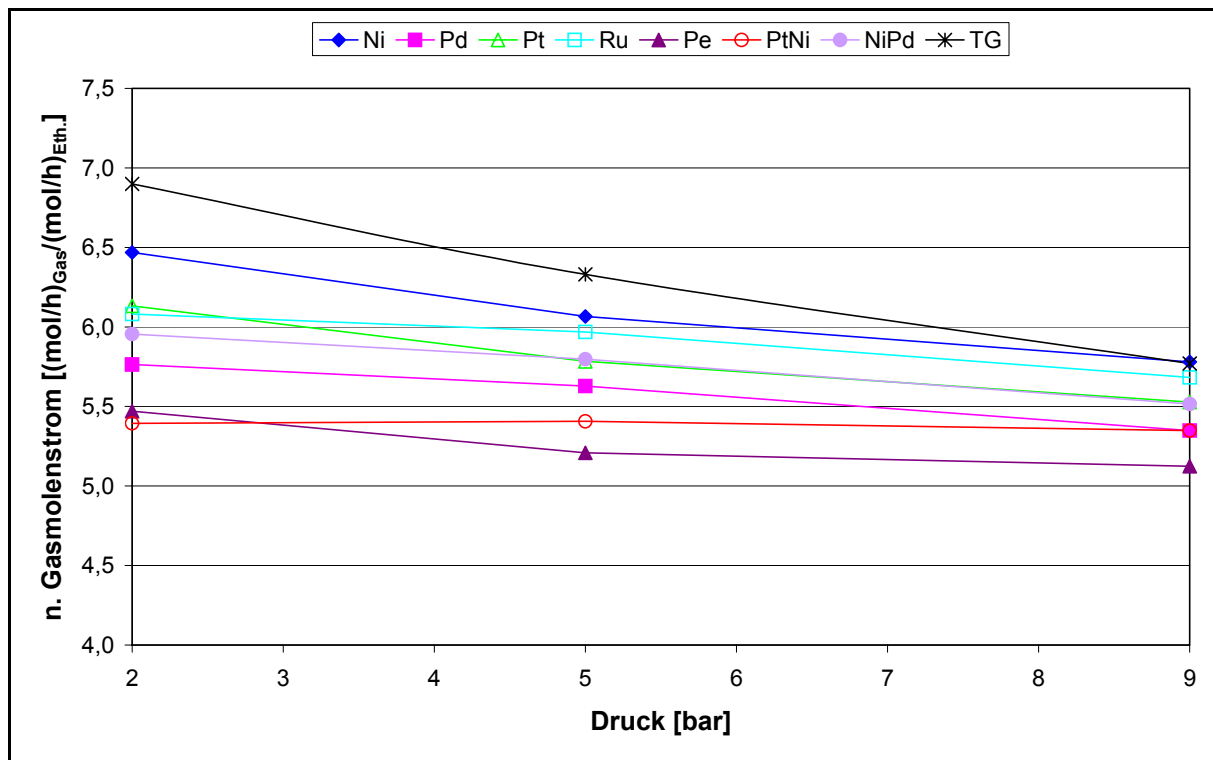


Abbildung 4.8: Normierter Reformierproduktgasstrom in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 3 mol_{H2O}/atom_C; T = 700 °C

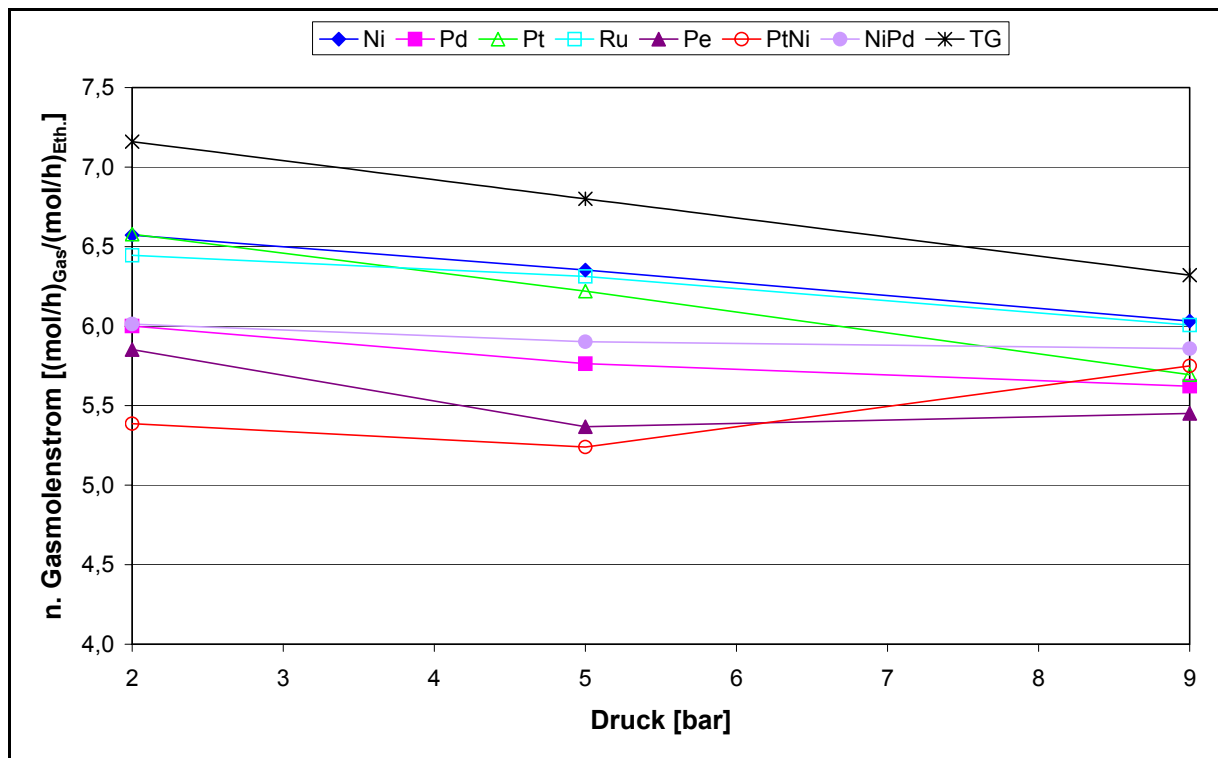


Abbildung 4.9: Normierter Reformerproduktgasstrom in Abhängigkeit vom Druck; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_C$; $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$

An den dargestellten Produktgasverläufen bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ kann man feststellen, dass tendenziell der Nickel- und Rutheniumkatalysator die höchste Produktgasbildung erreichen.

Die Wasserstoffausbeute der untersuchten Katalysatoren in Abhängigkeit vom S/C -Verhältnis bei den unterschiedlichen Reaktionsdrücken und Temperaturen von 600 und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ werden in den Abbildungen 4.10 – 4.15 dargestellt.

Da die Wasserstoffausbeute durch die stöchiometrischen Koeffizienten mit den jeweiligen thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen bei 600 und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ gekoppelt sind, ist ein Vergleich der Wasserstoffausbeuten bei unterschiedlichen Temperaturen nicht aussagekräftig.

Da die Wasserstoffausbeute eng mit der Produktgasbildung gekoppelt ist, zeigen die Kurvenverläufe dieser beiden Kenngrößen qualitativ ein identisches Verhalten. Ein Anstieg des S/C -Verhältnisses bedeutet gleichzeitig eine Zunahme der Wasserstoffausbeute und ein Absinken des Reaktionsdrucks lässt ebenfalls die Wasserstoffausbeute ansteigen.

Die druckabhängige Abnahme der Wasserstoffausbeute wird mit zunehmendem S/C -Verhältnis geringer. Dieses Verhalten kann ebenso bei der Produktgasbildung beobachtet werden.

Ebenso wie bei der Produktgasbildung werden bei der Wasserstoffausbeute bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ die maximalen Werte vom Nickel- und Rutheniumkatalysator erzielt.

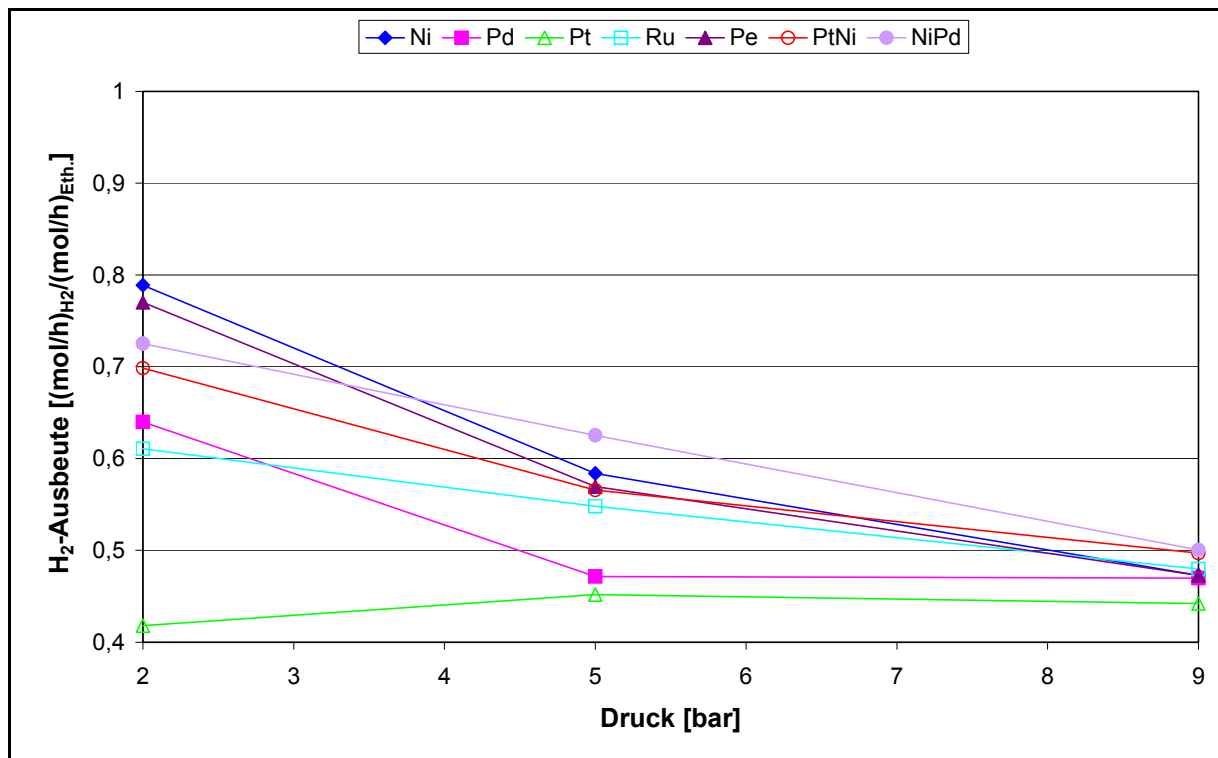


Abbildung 4.10: Wasserstoffausbeute (siehe Gl. 4.4) verschiedener Katalysatoren in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 2 mol_{H2O}/atom_C; T = 600°C

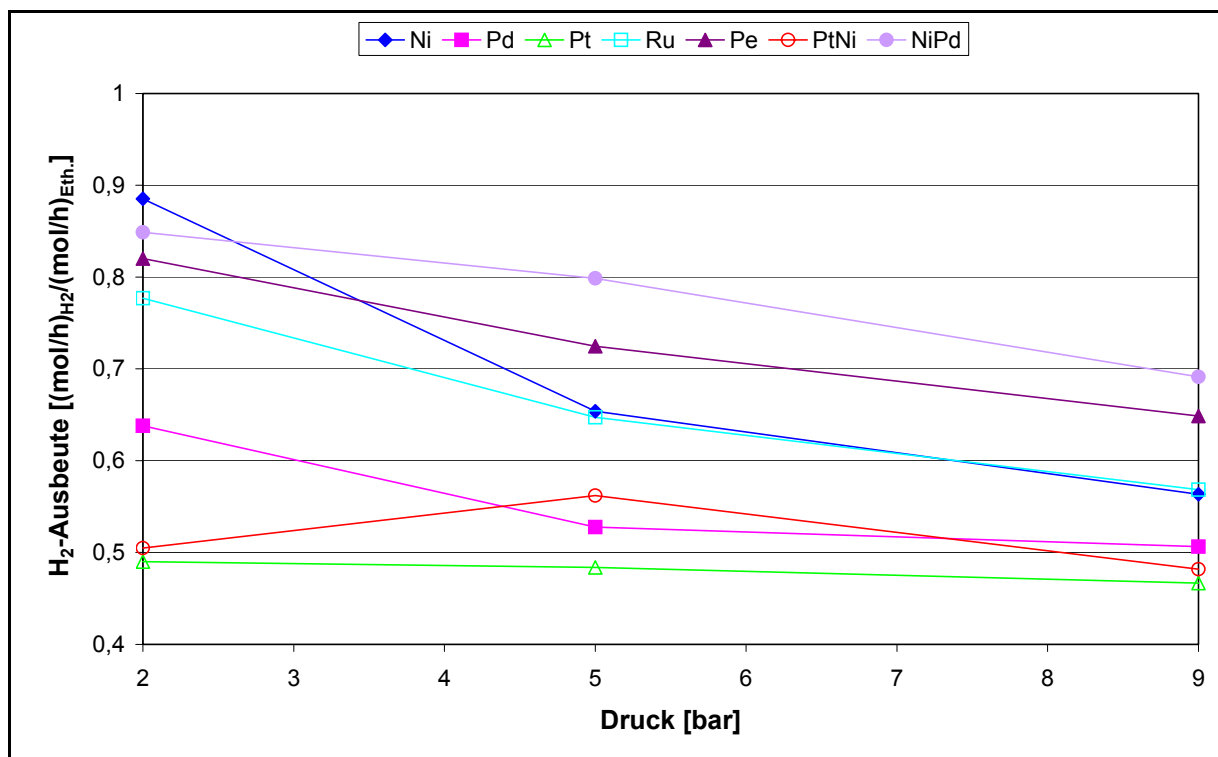


Abbildung 4.11: Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 3 mol_{H2O}/atom_C; T = 600°C

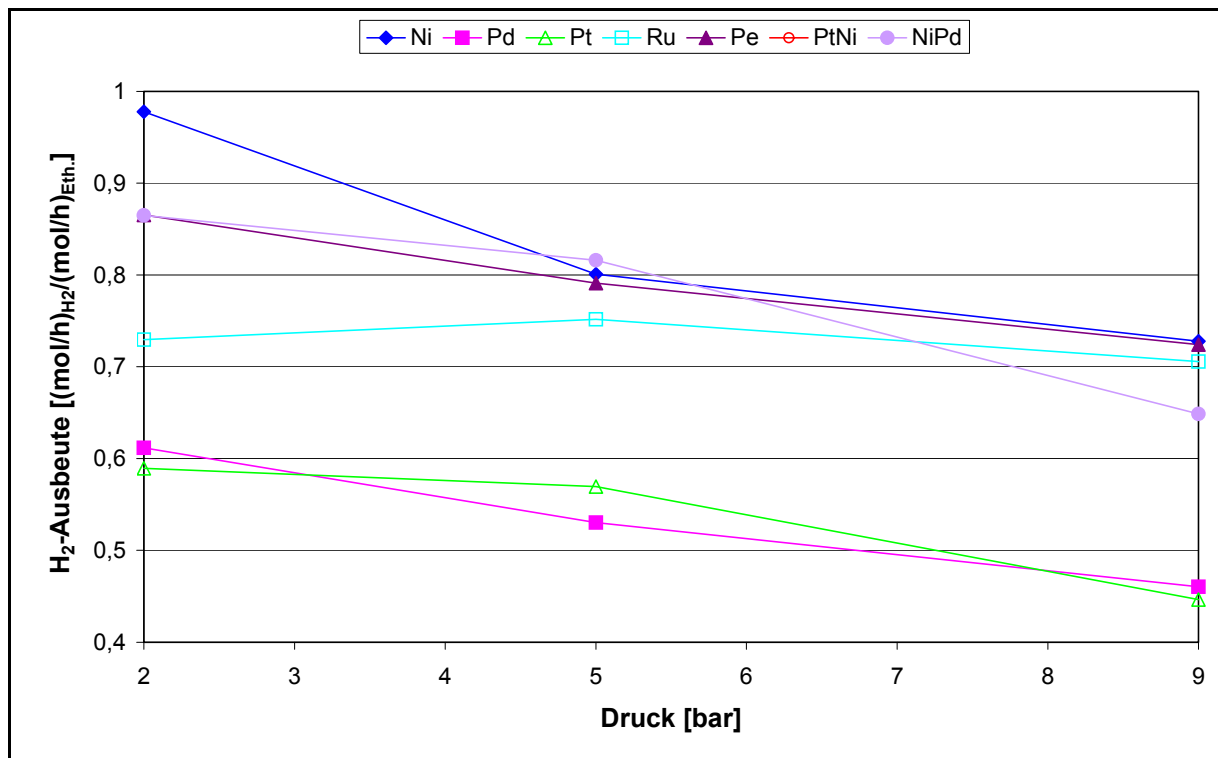


Abbildung 4.12: Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 4 mol_{H2O}/atom_C; T = 600°C

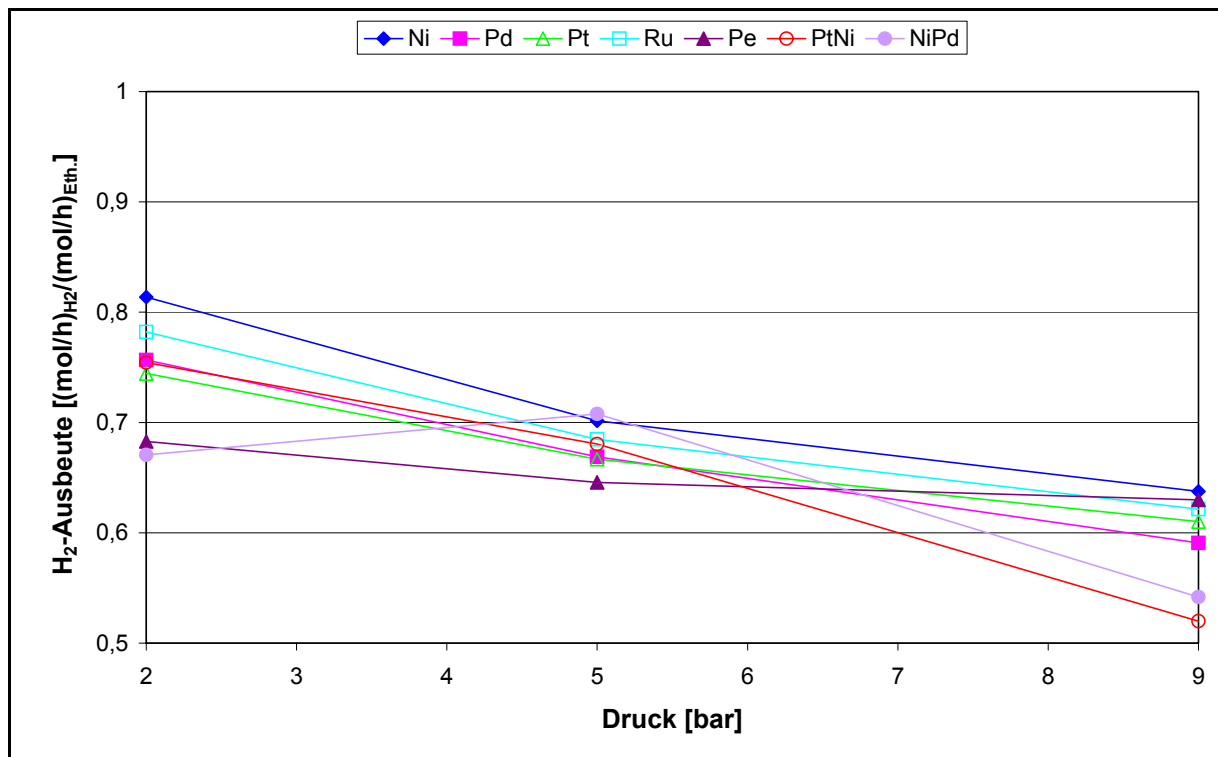


Abbildung 4.13: Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 2 mol_{H2O}/atom_C; T = 700°C

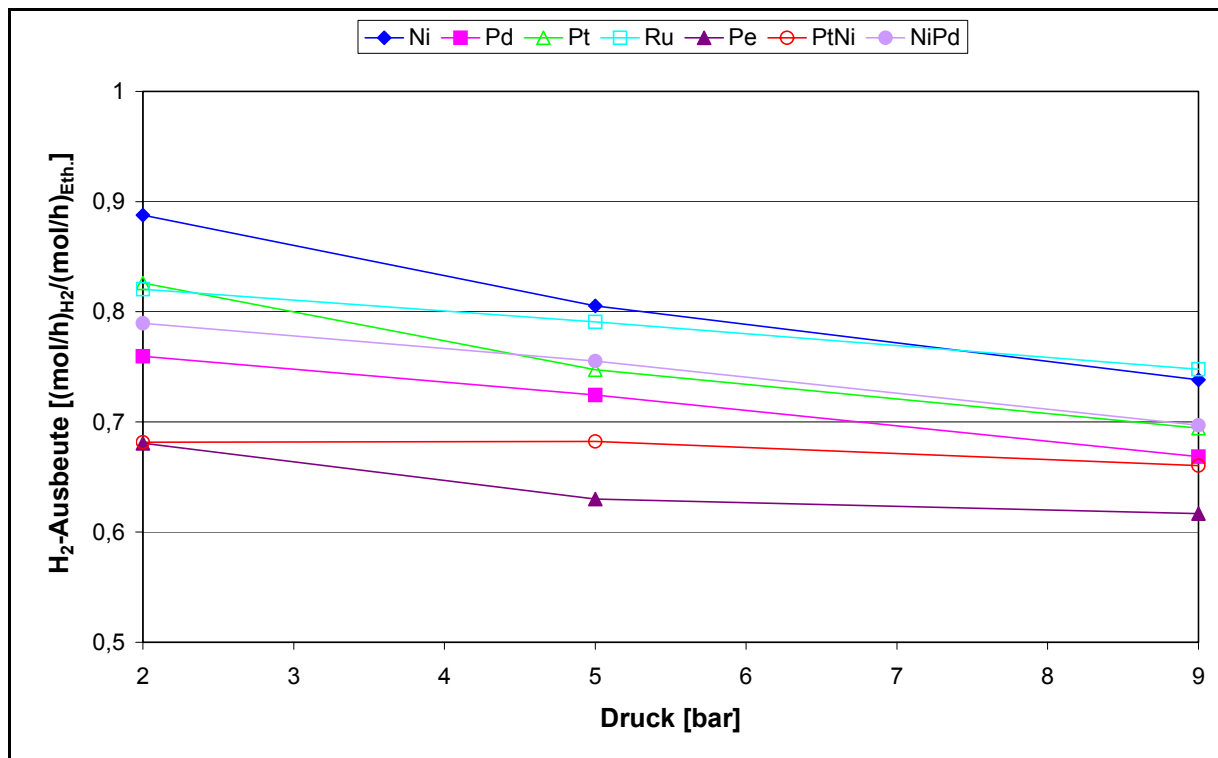


Abbildung 4.14: Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 3 mol_{H2O}/atom_C; T = 700°C

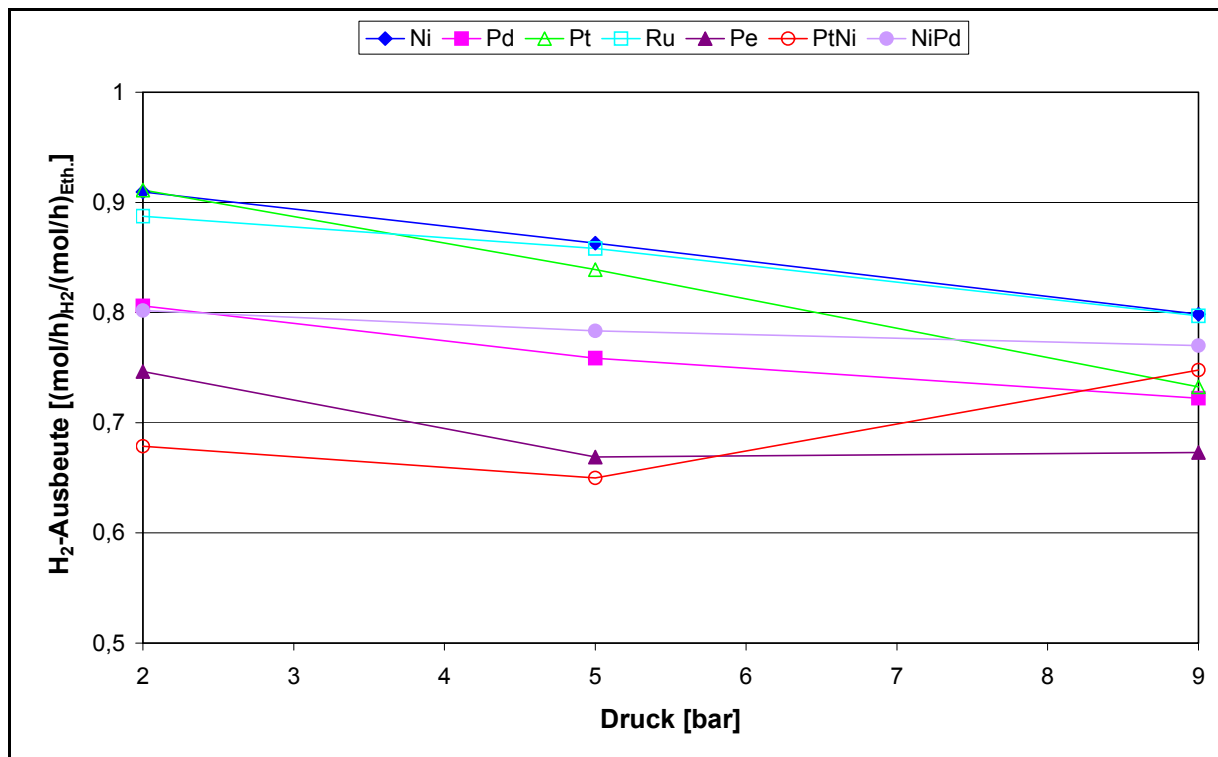


Abbildung 4.15: Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 4 mol_{H2O}/atom_C; T = 700°C

Am Beispiel des Nickelkatalysators wird die Zusammensetzung des feuchten Reformerproduktgasstroms in Abhängigkeit vom Druck und S/C-Verhältnis bei $T_{\text{Ref.}} = 700\text{ °C}$ anhand von Tabelle 4.8 und Abbildung 4.16 dargestellt.

Tabelle 4.8: Reformatgaszusammensetzung beim Ni-Katalysator; $p = 2 - 9\text{ bar}$; $S/C = 2 - 4\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T = 700\text{ °C}$

S/C-Verhältnis [mol _{H₂O} /mol _{Eth.}]	Druck [bar]	CO [mol %]	CO ₂ [mol %]	CH ₄ [mol %]	H ₂ [mol %]	C _m H _n O _o [mol %]	H ₂ O [mol %]
2	2	9,8	9,9	1,7	50,3	1,2	27,1
2	5	8,1	10,6	4,6	44,8	0,7	31,2
2	9	6,3	10,7	6,3	39,7	0,4	36,6
3	2	6,7	10,0	0,6	44,6	1,2	36,9
3	5	5,9	10,2	2,1	41,7	0,9	39,2
3	9	4,9	10,3	4,1	37,7	0,3	42,7
4	2	4,6	9,7	0,3	39,0	1,1	45,3
4	5	4,6	10,0	1,1	38,7	0,8	44,8
4	9	3,8	9,6	2,1	34,9	0,8	48,8

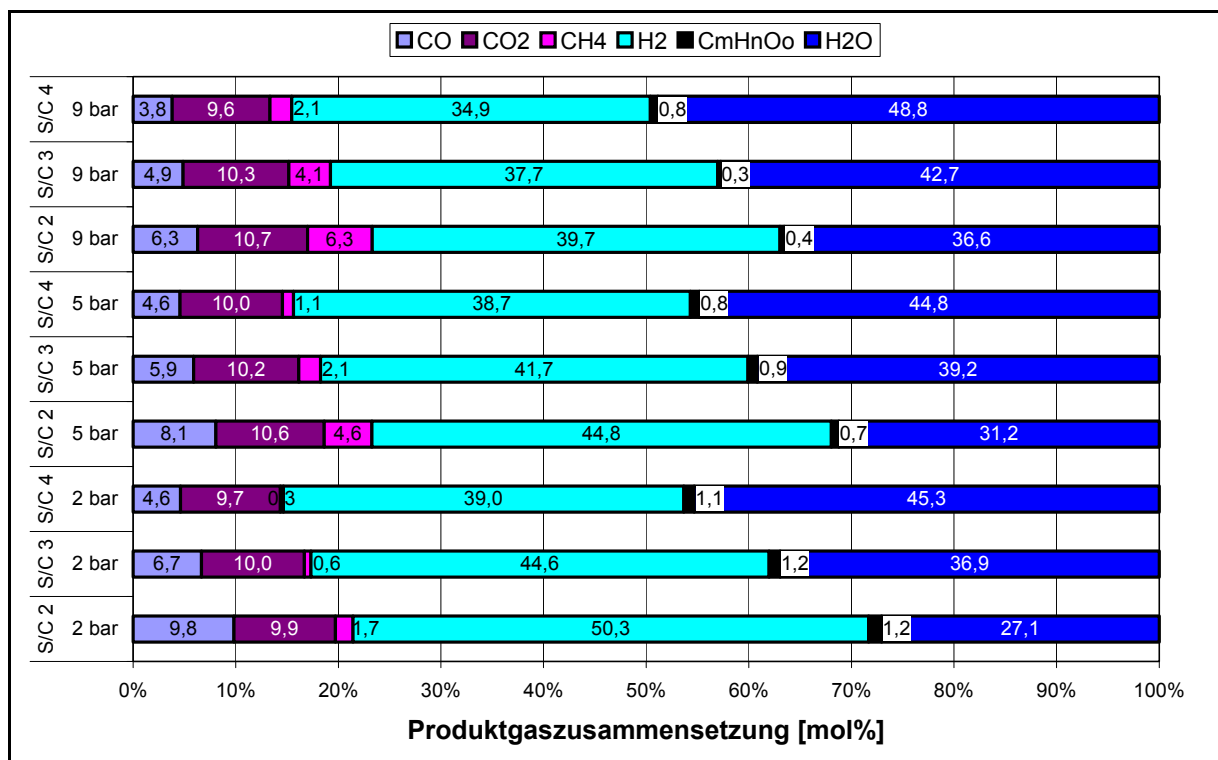


Abbildung 4.16: Produktgaszusammensetzung beim Ni-Katalysator; $p = 2 - 9\text{ bar}$; $S/C = 2 - 4\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T = 700\text{ °C}$

Übereinstimmend mit den thermodynamischen Betrachtungen (Kap. 3.2) verringert sich der Wasserdampfanteil mit sinkendem S/C-Verhältnis. Gleichzeitig steigt die Konzentration vom Wasserstoff und Kohlenmonoxid an. Allerdings ist dieses Verhalten gegenläufig zu den absoluten

Molenströmen, während bei 2 bar bei Abnahme des S/C-Verhältnisses von 4 auf 2 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ die relative Wasserstoffkonzentration im Produktgas von 39 auf 50% ansteigt, so nimmt gleichzeitig der normierte Wasserstoffmolenstrom von 4,7 auf 4,2 $\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Eth.}}$ ab. Identisch mit den Gleichgewichtsbetrachtungen ist der Anstieg des Methangehalts mit zunehmendem Druck, welcher direkten Einfluss auf die produzierte Wasserstoffmenge hat. So steigt die Methankonzentration von 0,3 auf 2,1% bei Zunahme des Drucks von 2 auf 9 bar, dies entspricht einer Zunahme des normierten Methanmolenstroms von 0,032 auf 0,247 $\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{mol}_{\text{Eth.}}$. Unter Berücksichtigung einer möglichst effizienten Brennstoffausnutzung bei der Ethanolreformierung ist nicht nur die Wasserstoffausbeute allein von Bedeutung, sondern ebenso wichtig ist die Aussage in welchen Produktgaskomponenten der Wasserstoff gebunden wird (z.B. Methan, Restkohlenwasserstoffe). Eine mögliche Aussage liefert das Verhältnis zwischen dem gebildetem Wasserstoff und der Kohlenwasserstoffe im Produktgas. Eine andere Möglichkeit ist die Darstellung gemäß Abbildung 4.17, die die Summe des normierten Wasserstoff- und Kohlenmonoxidmolenstroms zeigt.

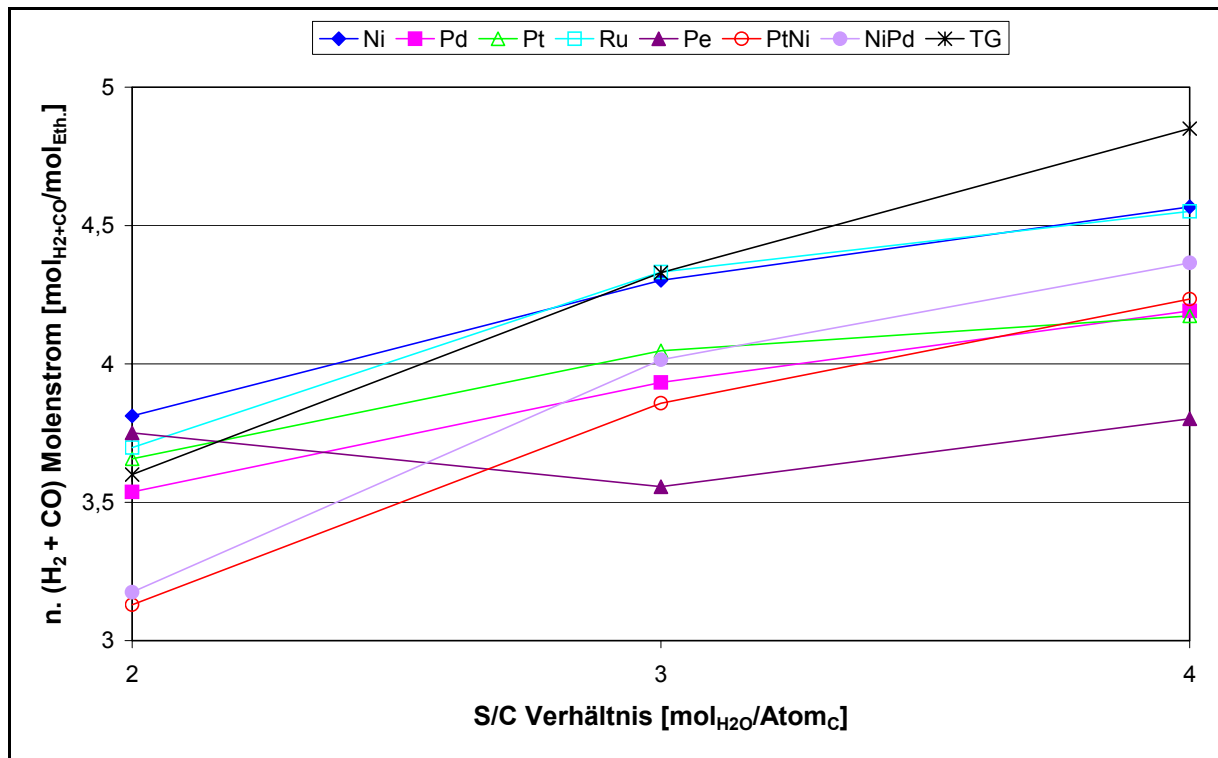


Abbildung 4.17: Normierter Wasserstoff- und Kohlenmonoxid Molenstrom in Abhängigkeit vom S/C Verhältnis; $p = 9$ bar; $T = 700^\circ\text{C}$

Dies ermöglicht es, eine Aussage über die gleichzeitig im Reaktor ablaufende Reformier- und Wassergas-Shiftreaktion zu treffen. Wie bei der Wasserstoffausbeute bei 9 bar und 700°C erzielen ebenfalls beim normierten $(\text{H}_2 + \text{CO})$ -Molenstrom der Nickel- und der Rutheniumkatalysatoren die besten Ergebnisse. Während bei niedrigem S/C Verhältnis das thermodynamische Gleichgewicht vom Perowskiten-, Platin-, Nickel und Ruthenium-katalysator überschritten wird, wird beim S/C 3 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ dieser theoretische Wert nur vom Ni- und Ru-Katalysator erreicht. Bei S/C 4 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ liegen die experimentell ermittelten Werte des normierten Wasserstoff-/Kohlenmonoxidmolenstroms alle unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts.

Die Zusammensetzung des trockenen Reformierproduktgases am Beispiel des Nickelkatalysators im Vergleich zu den thermodynamischen Berechnungen zeigt die Abbildung 4.18. Die Konzentrationsverläufe werden im untersuchten Temperaturbereich von 600 bis 800 °C bei einem Betriebsdruck von 9 bar und einem S/C-Verhältnis von 4 mol_{H₂O}/atom_C dargestellt. Die Zunahme der Wasserstoffkonzentration im Bereich von 600 bis 800 °C lässt erkennen, dass es sinnvoll ist, die Prozesstemperatur am Reformeraustritts im Bereich von 700 bis 800 °C einzustellen, da die Wasserstoffkonzentration in einem Temperaturintervall von 600 bis 800 °C von 62 auf über 70% anwächst. Das Ansteigen des Methangehaltes im Produktgas mit abnehmender Reformiertemperatur lässt den Schluss zu, dass vergleichbar zu der Reformierung von Paraffinen die Ethanolreformierung über den Zwischenschritt der Methanbildung nach dem Cracken des Ethanols erfolgt. [4.4.1].

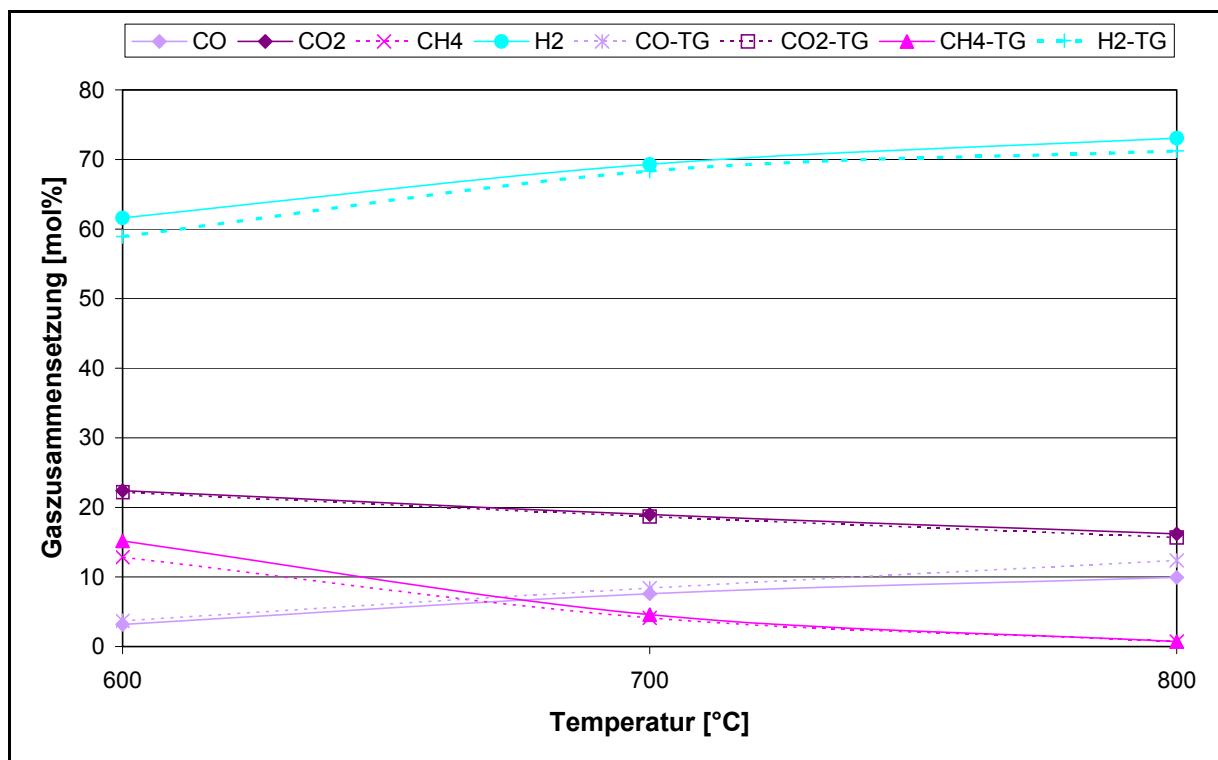


Abbildung 4.18: Gaszusammensetzung beim Ni-Katalysator und TG; T = 600 – 800 °C; p = 9 bar; S/C = 4 mol_{H₂O}/atom_C

In der Abbildung 4.19 ist der normierte Wasserstoffmolenstrom im Temperaturintervall von 600 bis 800 °C in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Einfluss des Reformierungsdrucks auf den erzeugten Wasserstoffmolenstrom ab. Sinkt der normierte Wasserstoffmolenstrom bei 600 °C beim Anstieg von 2 auf 9 bar um ungefähr 25 %, so beträgt die Abnahme bei 800 °C nur noch 4 %. Dieses Verhalten stimmt quantitativ mit den theoretischen Gleichgewichtsberechnungen überein.

In der Abbildung 4.20 wird am Beispiel des Platin/Nickel-Katalysators (PN) der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktgaszusammensetzung dargestellt. Es wird deutlich, dass der Wasserstoffmolenstrom über den Raumgeschwindigkeitsbereich von 2250 bis 6500 l_{Edukt}/(l_{Kat}·h) geringfügig ansteigt, so dass es sinnvoll ist, bei der Auslegung des Reformers eine Raumgeschwindigkeit von 6500 l_{Edukt}/(l_{Kat}·h) zu realisieren.

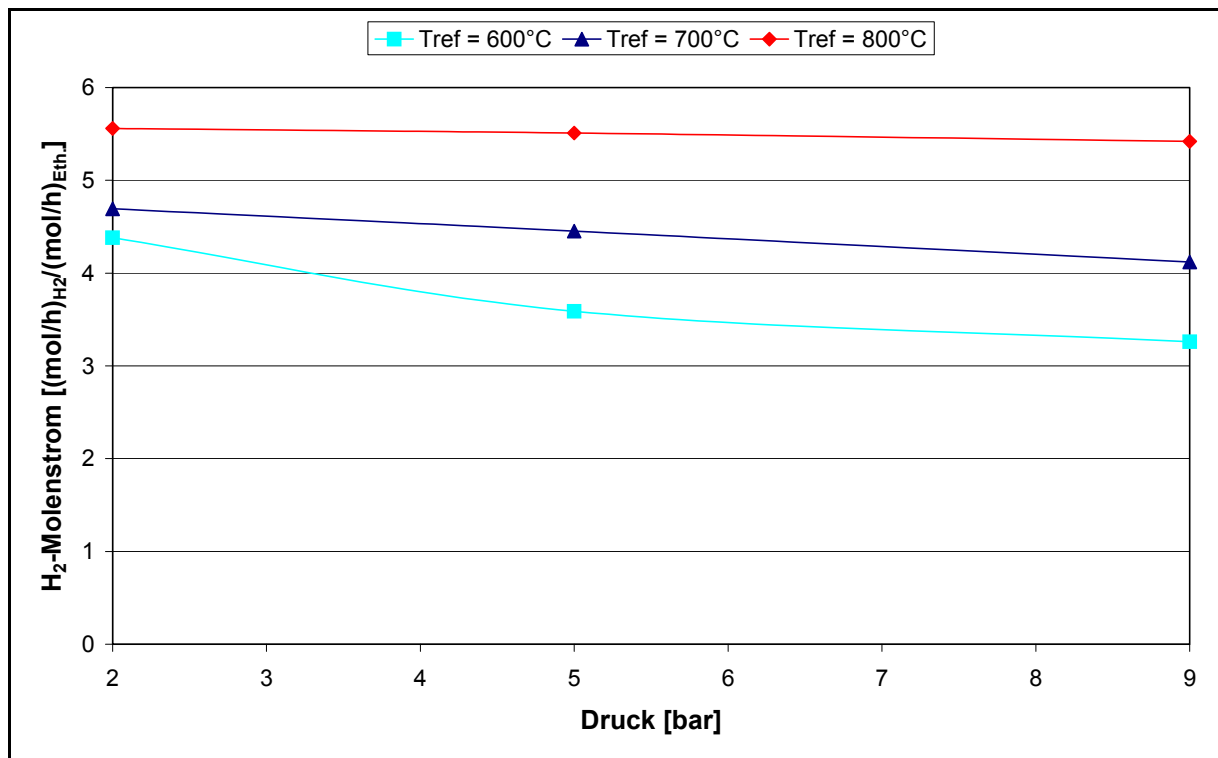


Abbildung 4.19: Normierter Wasserstoffmolenstrom beim Ni-Katalysator; $p = 2 - 9$ bar; $S/C = 4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{atom}_C$; $T_{Ref.} = 600 - 800^\circ C$

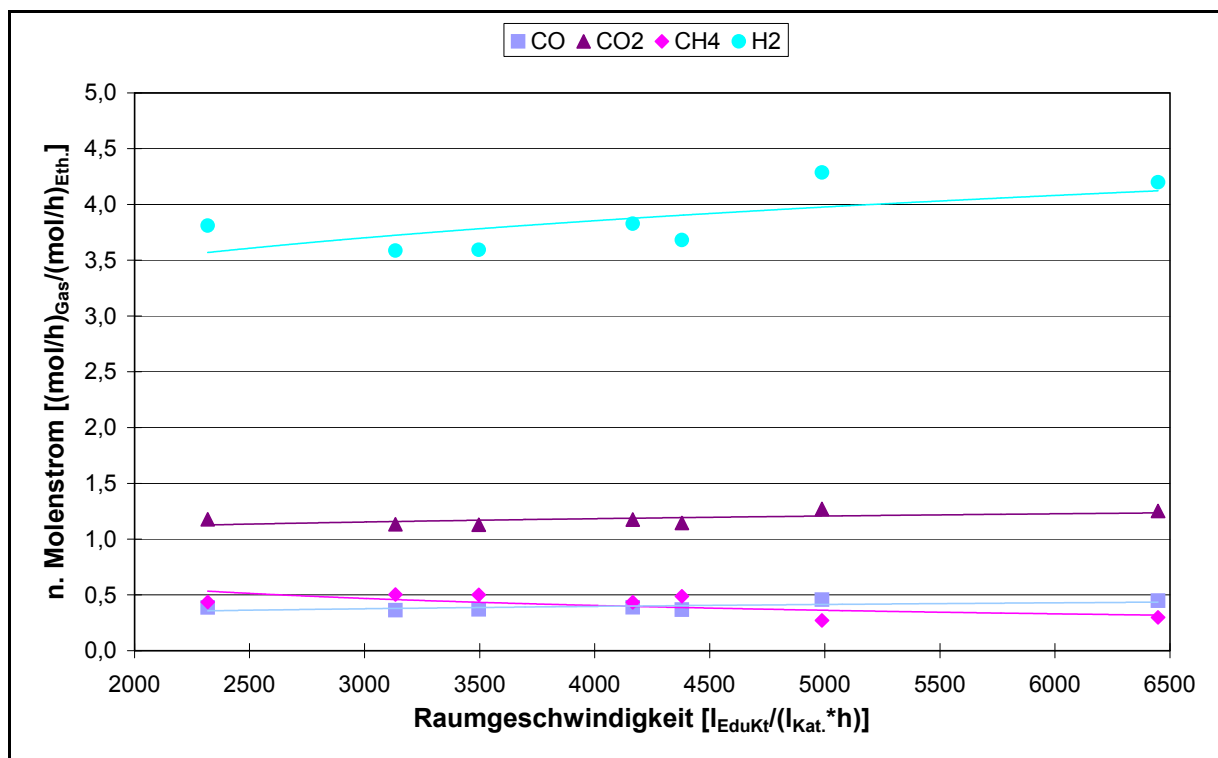


Abbildung 4.20: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit; $p = 9$ bar; $S/C = 4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{atom}_C$; $T = 700^\circ C$

4.5 Spezielle Reformierungsuntersuchungen mit dem Nickel-Katalysator G 90 B

Weiterführende Untersuchungen sind an einem Nickel-Katalysator G 90 B der Firma Süd Chemie, München durchgeführt worden. Im industriellen Anwendungsfall wird der Katalysator für die Dampfreformierung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas, Propan und Butan, bei hohen Drücken und bei niedrigen S/C-Verhältnissen eingesetzt. [4.5.1]. Um den Einfluss des Nickelkatalysators auf die Produktbildung bei der Dampfreformierung beurteilen zu können, ist ein Blindversuch durchgeführt worden. Dabei sind zwei Versuche bei einer Temperatur von $T_{\text{ref}} = 700\text{ °C}$ und einem S/C von $4\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ absolviert worden.

Beim ersten Versuch ist zur Untersuchung der thermischen Spaltung von Ethanol der Leerrohrreaktor mit einem Ethanol/Wasserdampfgemisch beaufschlagt worden (LR)

Beim zweiten Versuch ist der Einfluss des SiO_2 auf die Dampfreformierung untersucht worden (SiO_2)

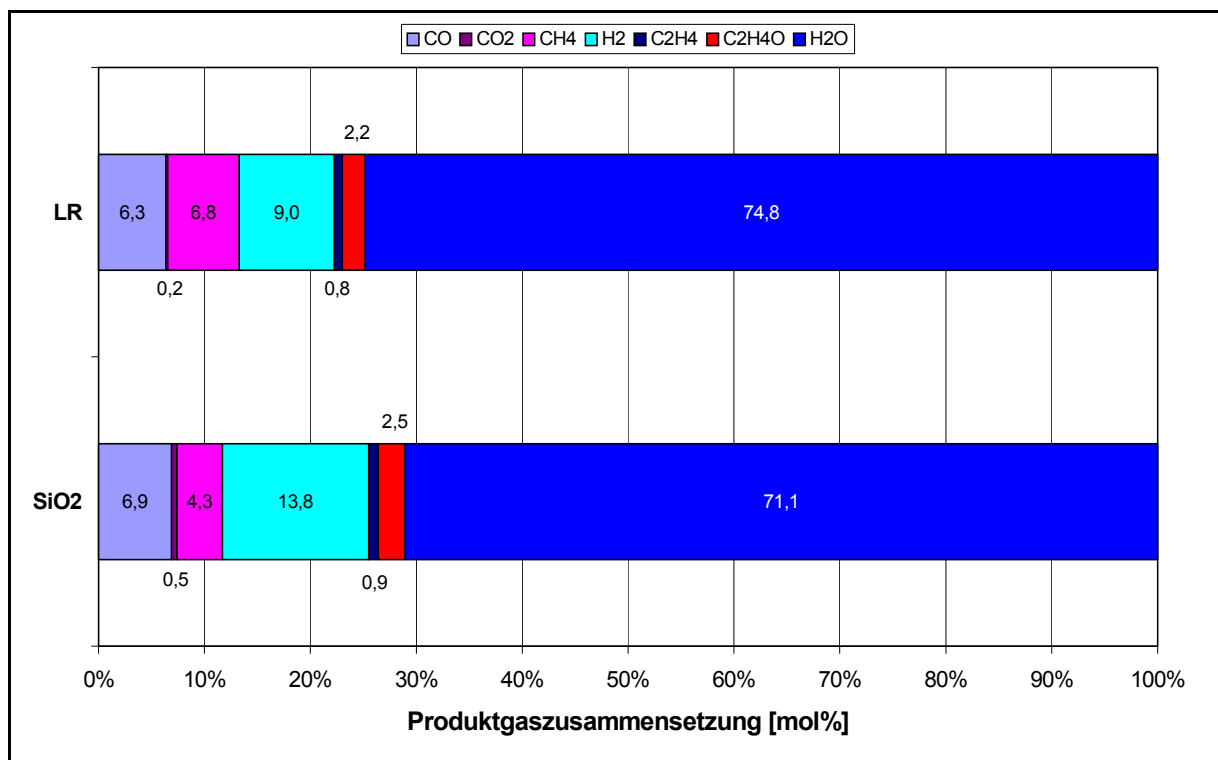


Abbildung 4.21: Produktgaszusammensetzung des Leerrohr- und Blindversuchs (mit SiO_2) bei $\text{S/C} = 4\text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $T_{\text{ref}}=700\text{ °C}$;

Die molaren Anteile der Produktgaskomponenten sind in der Abbildung 4.21 dargestellt. Rotzoll [4.5.2] hat die thermische Spaltung von Ethanol in einem Temperaturbereich von 1050 – 1275 K untersucht. Als Komponenten hat er massenspektroskopisch Ethen, Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid im Produktgas detektiert und als Zwischenprodukt Acetaldehyd.

Bei der Auswertung der Messergebnisse ist, da die Komponenten Ethen und Acetaldehyd nicht mit dem IR-Spektrometer detektiert werden können, die Differenz zwischen 100% und der mit dem Infrarotspektrometer detektierten Konzentration des trockenen Produktgasstroms dem Ethen und dem

Acetaldehyd zugerechnet worden, so dass die Abweichungen zwischen dem mit der C- und O-Bilanz berechneten trockenen Gasstrom minimal wird. Für die Bilanzierung der Leerrohr- und Blindversuch gelten die Gleichungen 4.6 – 4.8.

$$\text{C-Bilanz: } 2 \dot{n}_{C_2H_6O} = \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} + 2 \dot{n}_{C_2H_4} + 2 \dot{n}_{C_2H_4O} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

$$\text{O-Bilanz: } \dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{H_2O,e} = \dot{n}_{CO} + 2 \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{H_2O,a} + \dot{n}_{C_2H_4O} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

$$\text{H-Bilanz: } 6 \dot{n}_{C_2H_6O} + 2 \dot{n}_{H_2O,e} = 4 \dot{n}_{CH_4} + 2 \dot{n}_{CO_2} + 2 \dot{n}_{H_2O,a} + 4 \dot{n}_{C_2H_4} + 4 \dot{n}_{C_2H_4O} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Ohne Schüttungsmaterial im Rohrreaktor wird aus dem Ethanol/Wassergemisch 9 mol-% Wasserstoff gebildet. Im direkten Vergleich der CO und CO₂ Molanteile (6,3 / 0,2) wird deutlich, dass bei hohen Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite des Kohlenmonoxids liegt. Beim Blindversuch mit SiO₂ steigt der Wasserstoffanteil im feuchten Produktgas auf 13,8 mol-%.

Degradationsuntersuchungen des Katalysators:

Da der Nickelkatalysator im allothermen kW-Reformer eingesetzt wird, wird gesondert die Verträglichkeit des Katalysators mit Bioethanol unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen untersucht. Aus diesem Grund werden zwei Degradationstests mit einer Dauer von 100 h durchgeführt. Beim ersten wird Bioethanol und beim zweiten Ethanol eingesetzt. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 4.9 aufgeführt.

Tabelle 4.9: Betriebsparameter der Degradationsuntersuchung des Nickel Katalysators G90B

Reformerbrennstoff	Bioethanol	Ethanol	Einheit
Katalysator	G 90-B	G 90-B	
Temperatur	700	700	°C
Druck	2,0	2,0	Bar
S/C-Verhältnis	8,6	4	mol _{H₂O} / atom _C
Raumgeschwindigkeit	12000	8500	l _{Edukt} /(l _{Kat} *h)
Katalysatormasse	0,667	0,667	G
Pelletgröße	100 – 200	100 – 200	µm

Für die Untersuchungen wird ein vergleichbarer Versuchsstand wie beim Katalysatorscreening eingesetzt (siehe Kapitel 4.2). Allerdings wird für die Untersuchung der Katalysatordeaktivierung ein Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Um die Kohlenstoffbildung durch thermisches Cracken am Eintritt des Versuchsreaktors, wo Temperaturen von über 500 °C auftreten, zu vermeiden, muss die Verweilzeit des Eduktstroms soweit wie möglich reduziert werden. Weiterhin soll ein Weiterreagieren des Produktstroms beim Austritt aus der Reaktionszone vermieden werden. Somit ist darauf zu achten, dass das Produktgas so schnell wie möglich auf eine Temperatur von unter 200 °C abgekühlt wird. Aus diesem Grund wird am Ein- und Austritt der Reaktionszone der Reformergasstrom durch 3 mm Kapillarröhrchen zu- bzw. abgeführt. Eine weitere Maßnahme zur Vermeidung der Kohlenstoffbildung ist die Wahl des Werkstoffs für die Gasführung. Um die Bildung von Eisen- und Nickelcarbid zu vermeiden, was im weiteren Verlauf zur Bildung von Koks führen kann, ist als Werkstoff

für die Rohre Kupfer gewählt worden. Die Strömungsgeschwindigkeit bei der Zu- und Abströmung aus der Katalysatorschüttung beträgt zwischen 10 und 12 m/s. Somit ist die Geschwindigkeit hinreichend hoch, so dass Kohlenstoffbildung vermieden werden kann. Die Abbildung 4.22 zeigt den schematischen Aufbau des Rohrreaktors.

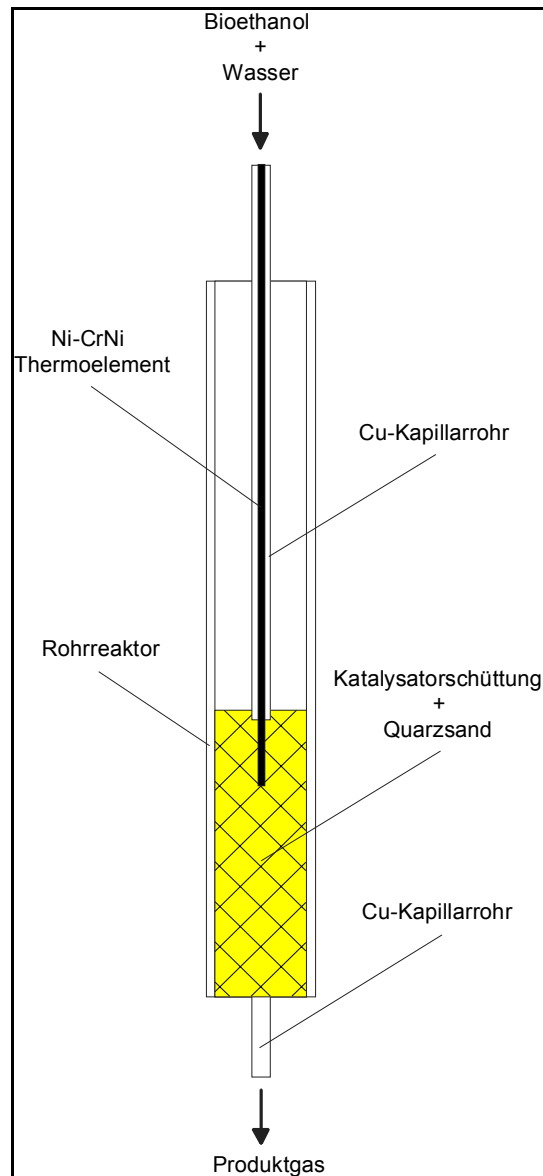


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung des für den Degradationsversuch eingesetzten Rohrreaktors

Als Fermentationsprodukt wird für die Degradationsuntersuchung aus Birnenfrucht hergestelltes Ethanol eingesetzt. Zur Ermittlung der beim Fermentationsprozess entstandenen Nebenprodukte ist von dem verwendeten Bioethanol eine chemische Analyse mittels Gaschromatograph erstellt worden. Mögliche Nebenprodukte, die bei der Fermentation entstehen können, sind aliphatische Carbonsäuren und höhere Alkohole [1.1.2]. Die Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über das qualitative und quantitative Analyseergebnis der auftretenden Nebenprodukte.

Tabelle 4.10: Komponenten des Bioethanols analysiert mittels Gaschromatograph

Komponente	Menge [mg / 100 ml _{Eth}]	Komponente	Menge [mg / 100 ml _{Eth}]
Methylacetat	15,6	2-Methyl-Propanol-1	19,5
Ethylacetat	85,9	2-+3-Methyl-Butanol-1	127,3
Methanol	389,7	Ethylacetat	640,2
Butanol-2	12,9	Benzaldehyd	7,0
Propanol-1	27,6	Bernsteinsäurediethylester	30,7
Butanol-1	2,4	Phenylethylalkohol	36,0

Das Degradationsverhalten des Nickelkatalysators über eine Betriebsdauer von 100 h beim Ethanol (Eth.) und Bioethanol (Bio.) wird in Abbildung 4.23 dargestellt.

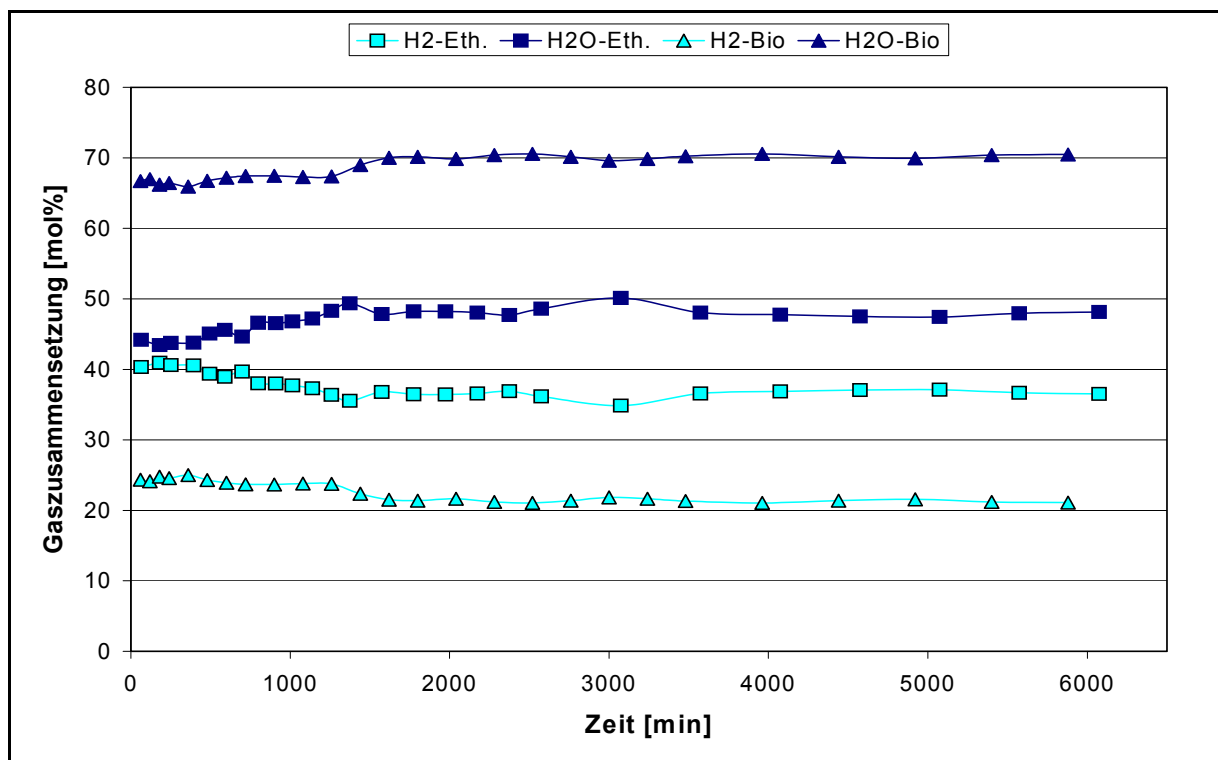


Abbildung 4.23: Degradation des Ni-Katalysators bei der Reformierung mit Ethanol und Bioethanol;

Da während des gesamten zeitlichen Verlaufs das Ethanol komplett umgesetzt wird, werden zur Verdeutlichung des Degradationsverhaltens die Molenströme der Produktgaskomponenten Wasser und Wasserstoff dargestellt. Beim Vergleich der beiden Versuche erkennt man, dass sich beim Bioethanol auf Grund des mehr als doppelt so großen S/C-Verhältnisses ein höherer Wasserstoff- und Wassermolenstrom einstellt. In beiden Fällen findet die hauptsächliche Degradation des Katalysators während der ersten 2500 Minuten statt. Wenn man die Reduzierung des Wasserstoffmolenstroms als Maß für die Degradation ansieht, dann verringert sich die Aktivität des Katalysators um ca. 15 bis 20%. Während der Degradationsphase verringert sich zum einen die Wasserstoffkonzentration im trockenen Gasstrom während gleichzeitig der Methangehalt ansteigt. Zum anderen erhöht sich der auskondensierte Wasservolumenstrom. Ab 2500 Minuten erreicht der Katalysator einen relativ konstanten Betriebszustand. Beim Bioethanol sinkt der Wasserstoffmolenstrom gegenüber dem

Anfangswert von 40,4 auf 36,5 mol-% ab. Gleichzeitig steigt der Methangehalt im Produktgas von 0,1 auf 0,7 mol-% an. Beim Ethanol verringert sich der Wasserstoffmolenstrom von 40,4 auf 36,1 mol-%, während der Methananteil von 0,1 auf 1,0 mol-% zunimmt.

Eine Ursache für die Abnahme der Katalysatoraktivität kann eine Reaktion des Nickels mit dem Trägermaterial Aluminiumoxid sein. Durch die Bildung einer Nickelaluminiumphase würde sich die Anzahl der sauren Zentren des Trägermaterials verringern. Dadurch würde die Oxidation des Kohlenmonoxids zu CO_2 , welche bevorzugt an diesen sauren Zentren erfolgt, durch deren Abnahme eingeschränkt. Dieses Phänomen würde zu einem erhöhten Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas führen. Dies konnte allerdings während der Versuchsdurchführung nicht beobachtet werden.

Nach der Versuchsdurchführung ist der Reaktor so lange mit Stickstoff gespült worden, bis kein Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mehr im Gasstrom detektiert worden ist. Danach ist zum Nachweis einer möglichen Degradation durch Kohlenstoffbildung ein Stickstoff/Wasserdampfgemisch im Verhältnis von 85:15 bei einer Reaktortemperatur von 500 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 1000 h^{-1} über die Katalysatorschüttung geleitet worden. Mit dem NDIR-Spektrometer ist dann CO und CO_2 detektiert worden. Außerdem hat eine Methanisierungsreaktion stattgefunden.

Dieses weist auf Kohlenstoffbildung während des Degradationsversuchs hin. Die Tabelle 4.11 zeigt die Gaszusammensetzung beim Nachweis der Kohlenstoffbildung nach der Bioethanolreformierung in Abhängigkeit von der Zeit.

Tabelle 4.11: Gaszusammensetzung beim Nachweis von Kohlenstoffbildung

Zeit [min]	Produktgaszusammensetzung [mol-%]					
	CO	CO_2	CH_4	O_2	H_2	H_2O
0	0,042	0,49	0,013	0,21	0,652	3,17
3	0,008	0,33	0,010	0,05	0,245	3,17
8	0,003	0,015	0,006	0,02	0,032	3,17
18	0,002	0,004	0,001	0,01	0,005	3,17

Eine weitere mögliche Erklärung für die Deaktivierung des Nickelkatalysators während der Dampfreformierung ist die Versinterung der aktiven Zentren auf den inneren Oberflächen des Trägermaterials. Bei diesem Prozess kommt es infolge der thermischen Energie zum Kristallwachstum. Daraus resultiert eine Verringerung der aktiven Oberfläche. Um einen Einfluss auf die Deaktivierung durch Versinterungen der Nickelkristalle nachweisen zu können, sind mit einem Auger-Elektronen-Spektroskop (AES) Aufnahmen der Katalysatoroberfläche gemacht worden.

In den Abbildungen 4.24 und 4.25 sind jeweils zwei, mit einem AES erstellte Aufnahmen von Katalysatorkörnern mit identischer Auflösung dargestellt. Es handelt sich bei der ersten Aufnahme um einen handelsfrischen Nickelkatalysator. Die zweite Aufnahme zeigt den Nickelkatalysator nach der Bioethanolreformierung. Beim Vergleich der beiden Proben wird das Kristallwachstum der aktiven Nickelzentren auf dem Trägermaterial während des Reformierprozesses deutlich. Oberflächendiffusion setzt ab der sogenannten Hüttig-Temperatur ($0,3 \times T_{\text{Schmelz}}$) ein. Tatsächliche Sinterungseffekte die, wie bei den aktuellen Versuchen beobachtet zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche der Nickelkristalle führen, beginnen erst ab einer Temperatur von 864 K ($= 0,5 \times T_{\text{Schmelz}}$) [4.5.3].

Die gleiche Ursache der Katalysatordeaktivierung haben Ross [4.5.4] und Sehested [4.5.5] bei verschiedenen Nickelkatalysatoren beobachtet. Bei einer Reformierungstemperatur von 700 °C ist von

Ross in Abhängigkeit des Trägermaterials ein Nickelkristallwachstum von einer Ausgangsgröße von 10 nm bis zu einer Größe von über 200 nm beobachtet worden.

Ein Versintern des Trägermaterials während der Dampfreformierung kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Beim Nickelkatalysator G90 B kommt als Trägermaterial γ - Al_2O_3 zum Einsatz. Dieses Material zeichnet sich durch seine hohe thermische Stabilität aus.

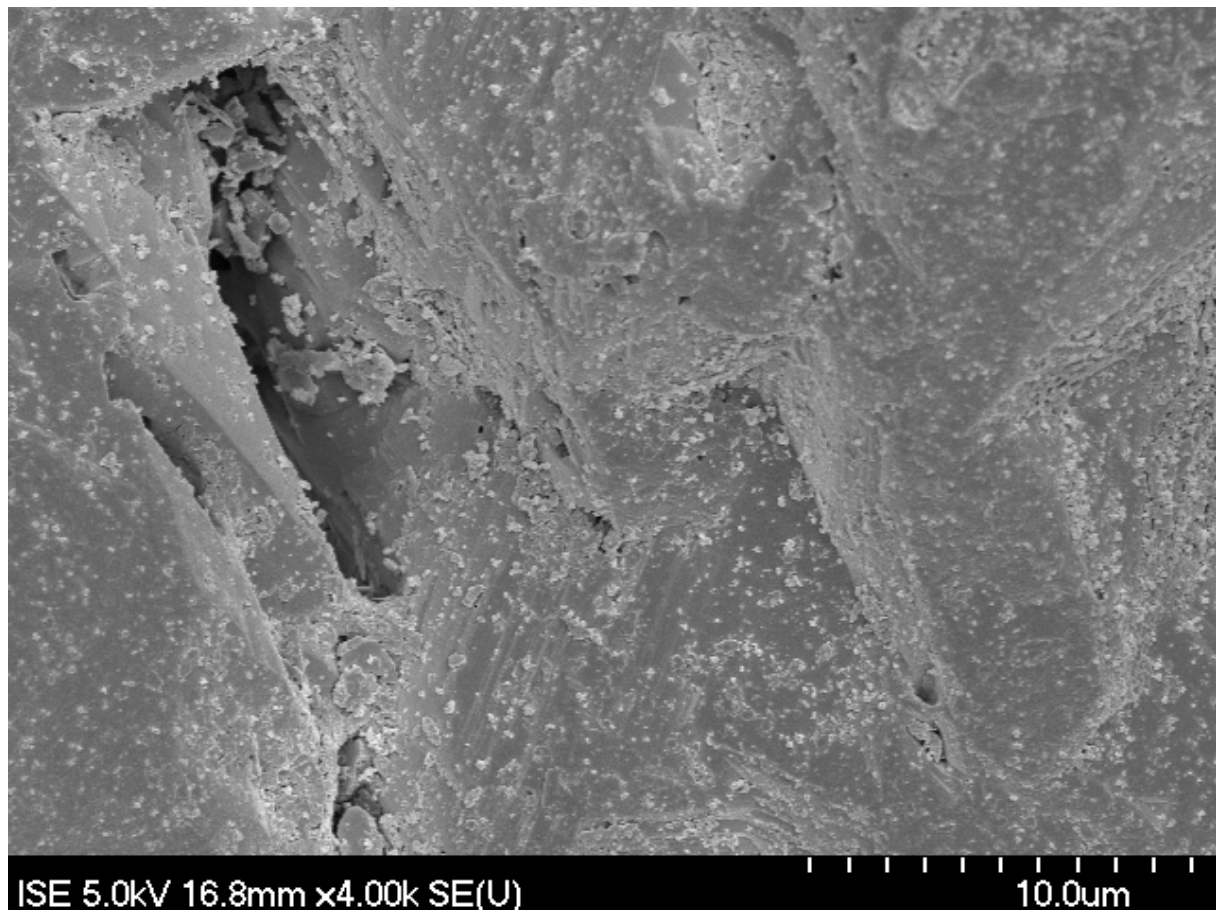


Abbildung 4.24: AES-Oberflächenaufnahme des fabrikneuen Ni-Katalysators (Maßstab: 10 μm)

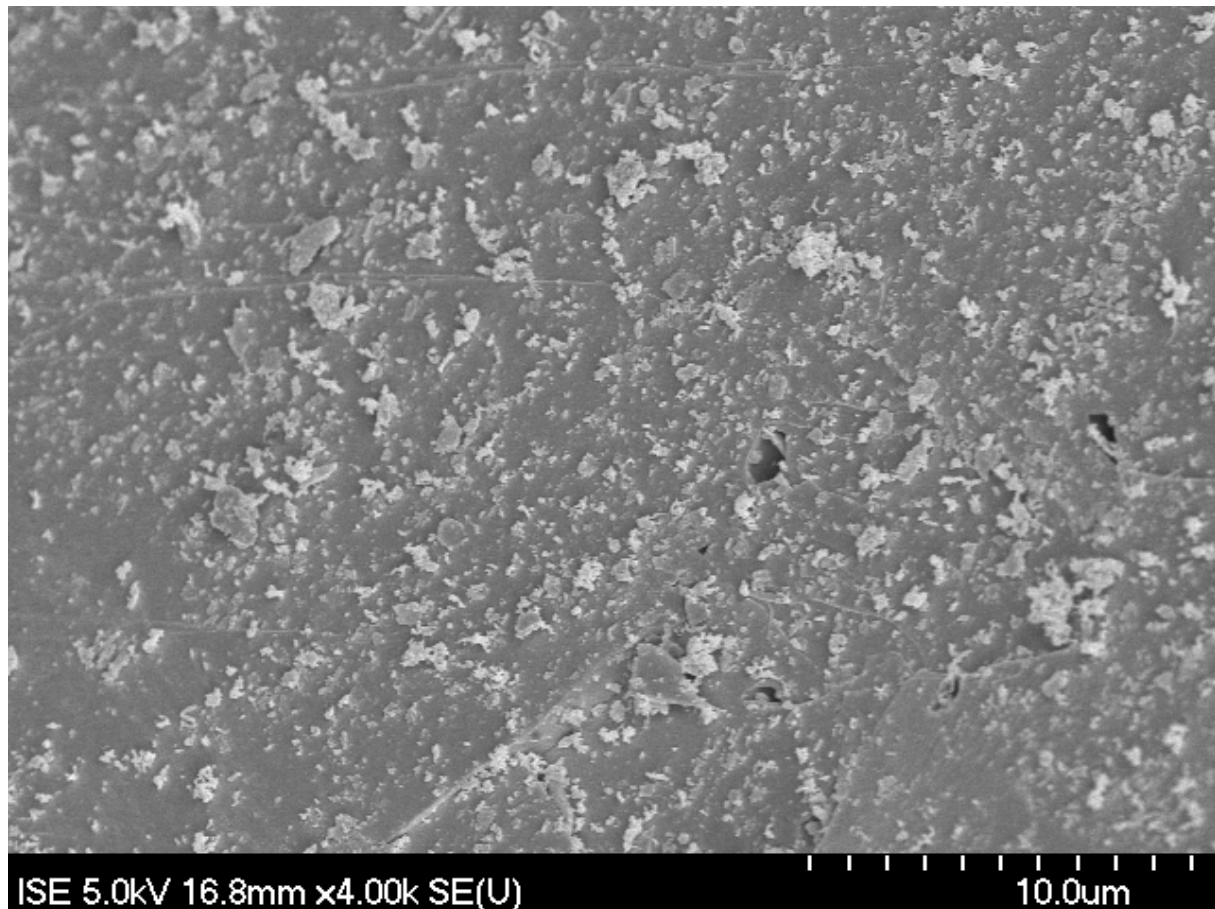


Abbildung 4.25: AES Oberflächenaufnahme des Nickelkatalysators nach der Dampfreformierung mit Bioethanol (Maßstab: 10 μm)

Einfluss des Stofftransportes auf die Ethanoldampfreformierung

Am Beispiel der Naphthadampfreformierung (C_7H_{16}) zeigt Rostrup-Nielsen [4.5.6] die Einflusszonen des Wärme- und Stofftransportes an einem Katalysatorpellet. Der Stofftransport wird hauptsächlich durch die Porendiffusion beeinflusst, wogegen der Wärmetransport durch die Gasphasendiffusion beeinträchtigt wird.

Das Naphtha wird, wie in Abbildung 4.26 dargestellt, komplett im äußeren Randbereich des Katalysatorpellets umgesetzt. Ein aus der stark endothermen Reaktion resultierender Temperaturgradient von ca. 10 K tritt in der Gasphase deutlich hervor. Dadurch dass in der Randzone des Katalysatorkorns schon das chemische Gleichgewicht erreicht wird, ist es wie im Fall der Naphthadampfreformierung sinnvoll, wenn die Katalysatorpellets nur im äußeren Randbereich mit Promotoren getränkt werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ethanoldampfreformierung am Nickelkatalysator (G90 B) wird im Folgenden abgeschätzt, ob die Reaktionskinetik durch äußere Transportvorgänge (Gasphasendiffusion) beeinflusst wird. Dazu wird bei konstanter Raumgeschwindigkeit die Strömungsgeschwindigkeit der Edukte verdoppelt und der Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung beobachtet.

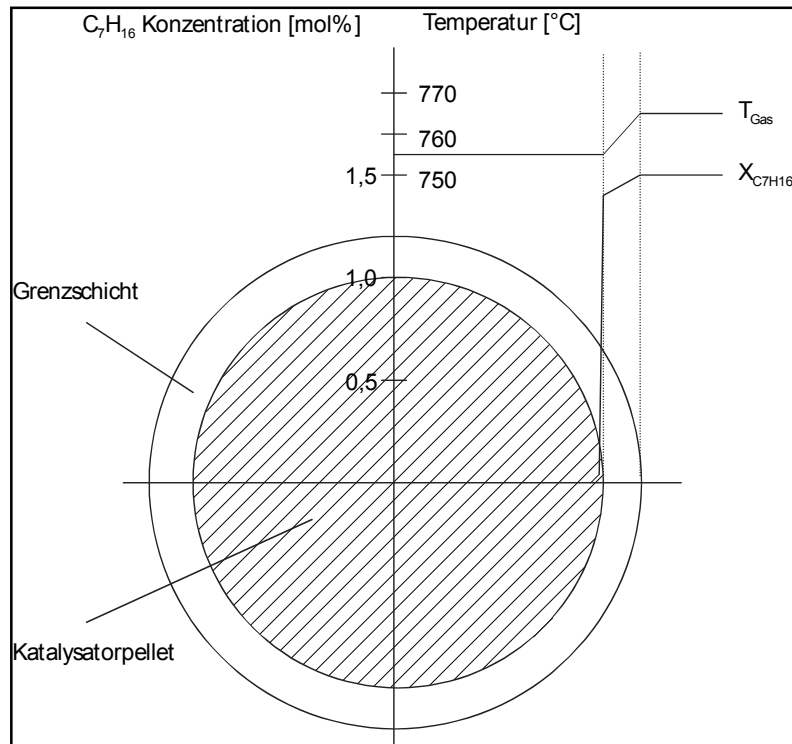


Abbildung 4.26: Temperatur- und Konzentrationsverlauf an einem Katalysatorpellet am Beispiel der Naphthadampfreformierung [4.5.6]

Damit die Raumgeschwindigkeit konstant bleibt, muss neben der Verdopplung des Eduktmolenstroms auch die Katalysatormasse um den Faktor zwei erhöht werden. Die übrigen Betriebsparameter wie Druck ($p = 9 \text{ bar}$), Temperatur ($T = 700 \text{ °C}$) und S/C-Verhältnis ($S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$) werden nicht geändert. Die Raumgeschwindigkeit beträgt bei beiden Messungen $6500 \text{ l}_{\text{Edukt}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$.

Die Produktgaszusammensetzung bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ist in der Tabelle 4.12 dargestellt. Die Differenzen der Molanteile bei den gemessenen Gaskomponenten sind so gering, dass sie auf die Toleranzgrenzen der Gasanalyse zurückgeführt werden können. Dies bedeutet, dass in dem untersuchten Reynoldszahlenbereich der Reaktionsablauf der Ethanoldampfreformierung durch äußere Transportmechanismen nicht beeinflusst wird.

Tabelle 4.12: Vergleich der Produktgaszusammensetzung bei Verdopplung der Strömungsgeschwindigkeit

Reynoldszahl	17,6	35,2	
Katalysatorvolumen	5	10	MI
Produktgaszusammensetzung			
Wasserstoff	34,9	34,7	mol-%
Kohlenmonoxid	3,8	3,7	mol-%
Kohlendioxid	9,6	9,3	mol-%
Methan	2,1	2,1	mol-%
Restkohlenwasserstoffe	0,8	0,7	mol-%
Wasser	48,8	49,5	mol-%

5 Untersuchung der Kohlenmonoxid-Konvertierung

Die im Verlauf dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung der homogenen Wassergas-Shiftreaktion werden in dem folgenden Kapitel dargestellt. Die exotherme CO-Konvertierung wird beschrieben durch die äquimolare Wassergas-Shiftreaktion;



Mögliche Nebenreaktionen, die bei der Wassergas-Shiftreaktion auftreten können, sollen in Hinblick auf die optimale Wasserstoffausbeute des Gesamtprozesses durch die Selektivität des zum Einsatz kommenden Katalysators vermieden werden. Wichtige Nebenreaktionen kann die Fischer-Tropsch-Synthese mit den folgenden zwei Grundreaktionen sein;



oder die Methanisierungs- und Bourdouardreaktion (s Kap. 3.1 Gl. 3.6 – 3.10)

Entsprechend der Darstellung des Thermodynamischen Gleichgewichts für die CO-Konvertierung in Kapitel 3.4, liegt das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen auf der Produktseite.

In Hinblick auf eine hohe CO-Umsatzrate steht dies in Diskrepanz zu der Aktivität der herkömmlichen Konvertierungskatalysatoren, deren Reaktionsrate gemäß dem Arrhenius Ansatz definiert wird durch

$$r = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{R \cdot T}\right] \cdot \prod_i^n p_i^{\alpha_i} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

und deren Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt. Aus diesem Grund wird in kommerziellen Anlagen die Reaktion in zwei Prozesse unterteilt

- HT Wassergas-Shiftreaktion mit Eisen/Chrom-Katalysator
im Temperaturbereich von 350 bis 450 °C
- NT Wassergas-Shiftreaktion mit Kupfer/Zink-Katalysator
im Temperaturbereich von 150 bis 250 °C

5.1 Versuchsanlage für die CO-Konvertierung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dargestellt, die während des EU-Projektes JOR97-CT97-174 bei der Untersuchung der Wassergas-Shiftreaktion erzielt worden sind.

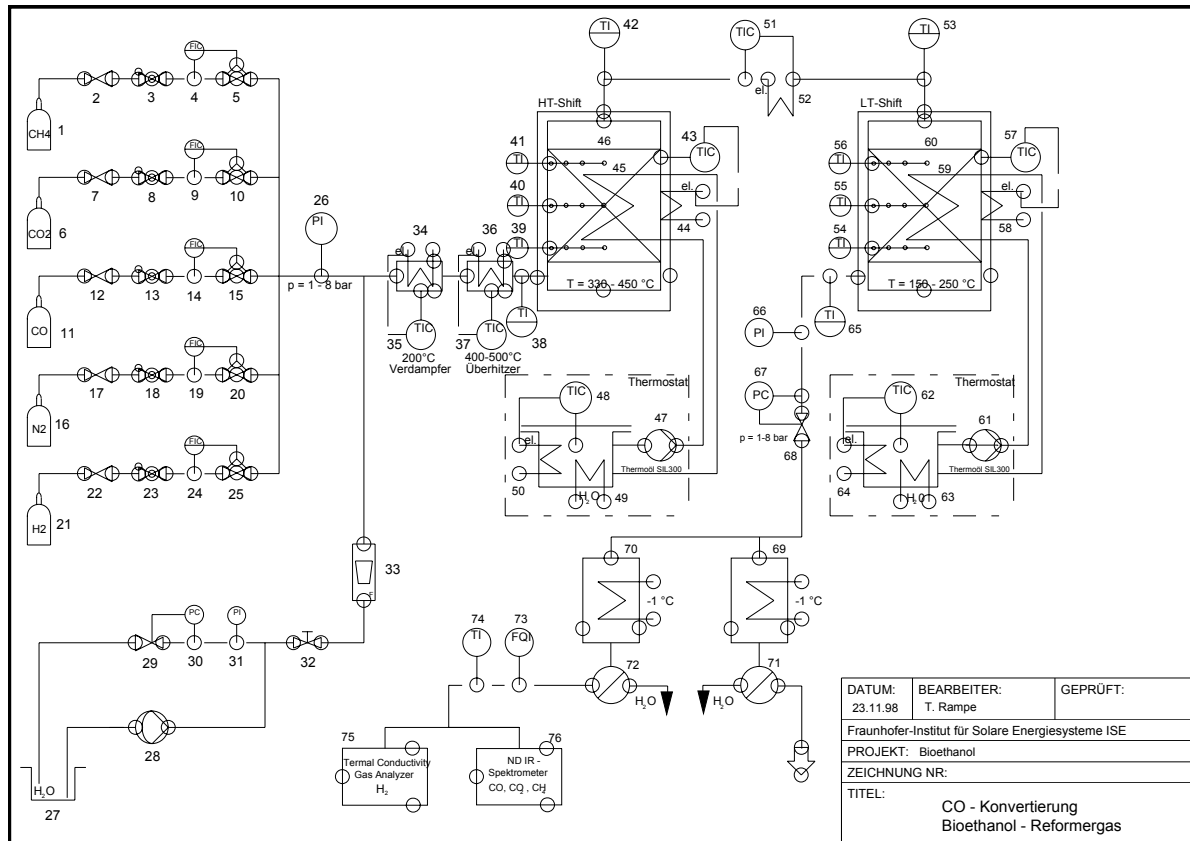


Abbildung 5.1: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage für die CO-Konvertierung [5.1.1]

Das Verfahrensfließbild in der Abbildung 5.1 zeigt die Versuchsanlage für die CO-Konvertierung. Mit den Anlagenkomponenten 1 - 25 werden die Eduktgase CO, CO₂, Wasserstoff und Methan dosiert, so dass für die Untersuchung der Wassergas-Shiftreaktion die Konzentrationen des Eduktgasstroms entsprechend dem Reformerproduktgasstroms unter Berücksichtigung der Parameter S/C-Verhältnis, Druck und Temperatur eingestellt werden können. Die Wasserdosierung (27 – 33) erfolgt mit Hilfe eines Umwälzstroms, wobei der abgezweigte Wasserteilstrom vor der Verdampfung mit dem Gasstrom vermischt wird. In einer elektrisch beheizten Wendel wird das Wasser verdampft und anschließend überhitzt. Danach durchströmt der Eduktstrom den Reaktor von unten nach oben. Damit reproduzierbare Messergebnisse für die HT- und die NT-Shiftstufe erzielt werden können, werden die beiden Reaktionsstufen getrennt voneinander untersucht. Das bedeutet, dass die Eduktgaszusammensetzung sowohl für die HT- als auch für die NT-Shiftstufe mit den Massenstromreglern (5, 10, 15, 20, 25) dosiert werden.

Die Auswertung der Messergebnisse wird wie folgt durchgeführt. Die Bilanzierung der Molenströme der einzelnen Produktgaskomponenten erfolgt durch die Erfassung des trockenen Gasmolenstroms,

dessen Gaszusammensetzung mit dem NDIR-Spektrometer analysiert wird. Außerdem wird die im Kryostaten auskondensieren Wassermenge bei der Bilanzierung berücksichtigt. Weiterhin werden die Molenströme der einzelnen Eduktgaskomponenten, die mit den Massendurchflussregler zudosiert werden und der Wassermolenstrom, der dem Eduktgas über den Schwebekörperdurchflussmesser zudosiert wird berücksichtigt. Dadurch ist eine Kontrolle zwischen eingehendem Eduktstrom und austretendem Produktstrom möglich.

Damit sich ein homogenes Temperaturfeld in der Katalysatorschüttung ausbildet und nach relativ kurzer Anfahrzeit sich ein stationärer Zustand im Reaktor einstellt, wird die Schüttung intern mit einer Rohrwendel gekühlt. Als Kühlmedium wird Luft eingesetzt, die im Gegenstrom die Wendel durchströmt. Bei Wasserkühlung in der Wendel würde, insbesondere bei hohen CO Umsätzen, in der HT Shiftstufe die Möglichkeit bestehen, dass es zur Verdampfung kommt. Durch die ungleichmäßig übertragene Wärmestromdichte würde sich über die Reaktorhöhe ein relativ ungleichmäßiger Temperaturgradient in der Schüttung einstellen. Der konstruktive Aufbau des HT- und NT-Shiftreaktors wird in Abbildung 5.2 dargestellt.

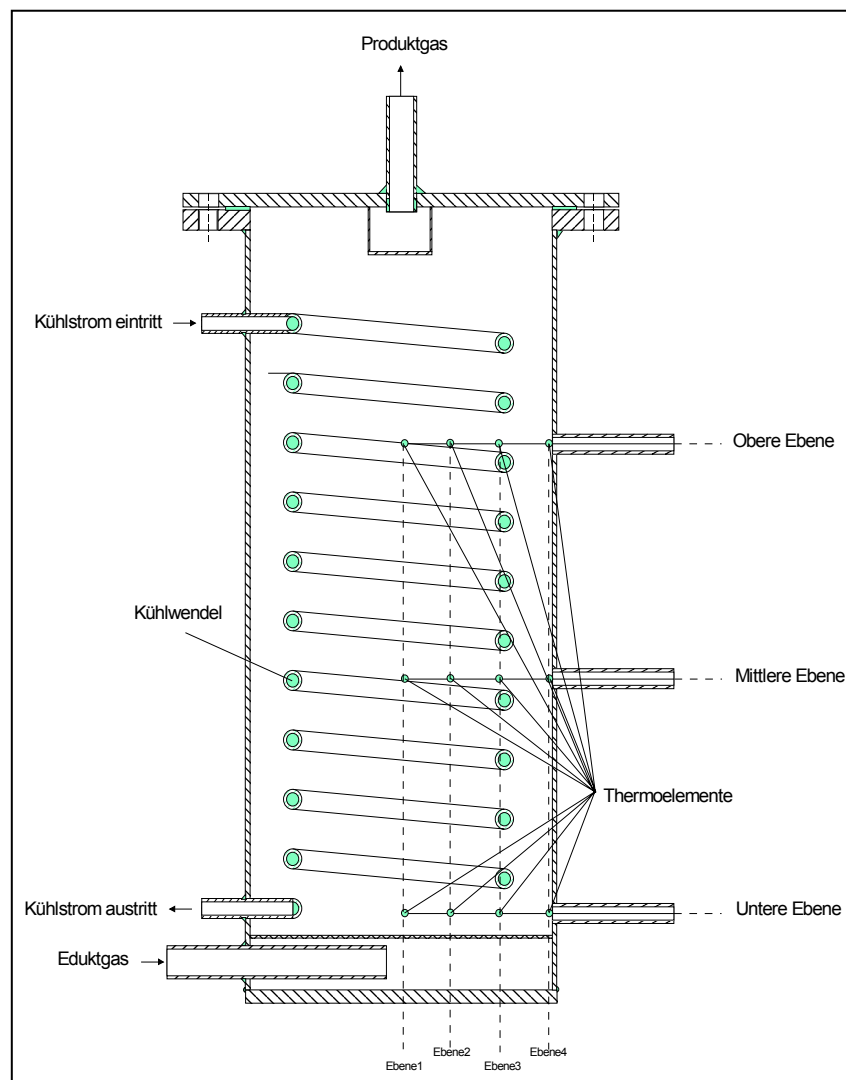


Abbildung 5.2: HT- und NT-Shiftreaktor mit interner Kühlwendel und Thermoelementverteilung

Nachdem das Produktgas oben aus dem Reaktor austritt, wird es in einem Kryostaten heruntergekühlt, so dass der Wasseranteil auskondensiert. Mit dem Vordruckregler wird der jeweilige Reaktordruck für die CO-Konvertierung eingestellt. Nachdem der Volumenstrom mit einer Gasuhr bestimmt worden ist, wird die Gaszusammensetzung des trockenen Produktgasstroms mit einem NDIR-Spektrometer analysiert.

Die vorgemischten Edukte strömen über den unteren Anschlussstutzen in den Reaktor ein. Ein Lochblech, das eine gleichförmige Anströmung der Schüttung gewährleisten soll, trennt den eigentlichen Reaktionsraum, in dem die Katalysatorpellets angeordnet sind, vom Anströmbereich. Als Richtwert für die Dimensionierung der Reaktoren dient ein minimal zulässiges Höhen/Durchmesser Verhältnis von 1 bis 1,5. [5.1.2], wodurch eine homogene Quervermischung des Produktgases gewährleistet sein soll. Nach oben ist das Höhen/Durchmesser Verhältnis durch den maximal zulässigen Druckverlust über die Katalysatorschüttung begrenzt.

Zur Erfassung des radialen Temperaturprofils in der Katalysatorschüttung sind Thermoelemente auf vier vertikalen Achsen angeordnet. Für das vertikale Temperaturprofil sind die Thermoelemente, wie in der Reaktorskizze dargestellt, auf drei horizontale Ebenen verteilt. Die Abbildung 5.3 zeigt ein charakteristisches Temperaturprofil des HT-Shiftreaktors.

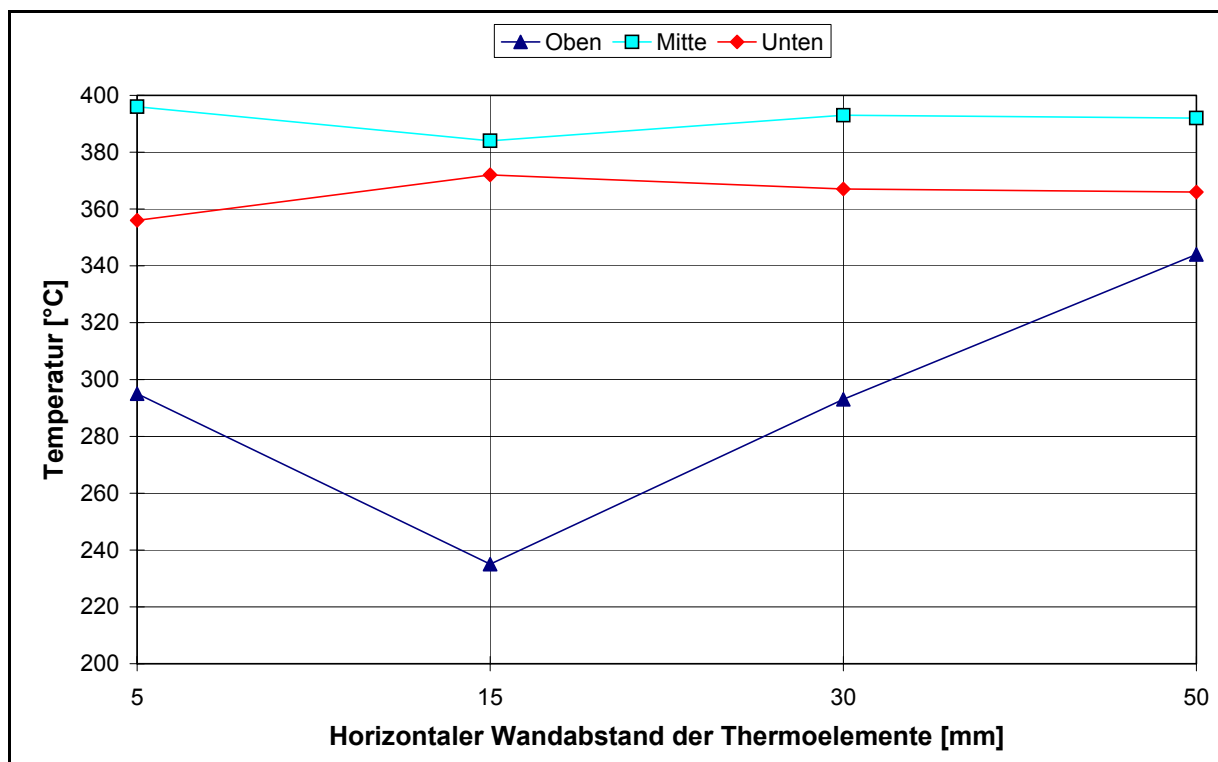


Abbildung 5.3: Temperaturprofil des HT-Shiftreaktors; $p = 5$ bar; $S/C = 3 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $RG 2000 \text{ l}_{\text{Edukt}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$

Die vier Positionen auf der Abzisse entsprechen den vier vertikalen Ebenen, in denen die Thermoelemente angeordnet sind. Der vertikale Abstand der Thermoelemente ist von der Reaktorwand aus gemessen, so dass der vertikale Abstand von 50 mm der Reaktormittelachse entspricht. Das Temperaturprofil auf der mittleren und unteren Ebene ist über den Reaktorumfang relativ homogen. Die maximale Temperaturabweichung liegt im Bereich von 20 K. Im oberen Bereich der Katalysatorschüttung ist das Temperaturprofil inhomogener.

Begründen lässt sich dies durch das oben in die Wendel einströmende Kühlmedium. Speziell das Thermoelement im Abstand von 15 mm von der Reaktorwand ist in unmittelbarer Nähe der Kühlwendelaußenwand positioniert, so dass es im Vergleich zur Katalysatorschüttungstemperatur auf der Reaktormittelachse zu einer Abkühlung um ca. 110 K kommt.

Betrachtet man die gemittelten Temperaturen auf den vertikalen Achsen, so ist die gemittelte Temperatur auf der mittleren Ebene um 100 K höher, als die mittlere Temperatur auf der oberen Ebene. Der Temperaturabstand von über 50 K auf der Reaktormittelachse zwischen oberer und mittlerer Ebene ist ein Indiz dafür, dass der hohe Temperaturgradient zwischen mittlerer und oberer Ebene nicht allein durch das oben einströmende Kühlmedium bedingt wird, sondern gleichzeitig aus dem vermehrten CO-Umsatz im unteren und mittleren Reaktorbereich resultiert. Dieses Verhalten ist konform mit der Aussage des Katalysatorherstellers, dass bei vorgeschriebenen Auslegungsparametern im Eduktgaseintrittsbereich 90 mol-% des Kohlenmonoxids durch 40 Gew.-% der Katalysatorschüttung umgesetzt werden [5.1.3].

Entscheidende Einflussgrößen für die Aktivität des HT-Shiftkatalysators sind die Partikelform und -größe, die Betriebsdauer und der Druck. So steigt bei einem Pellet mit einem Durchmesser von 6,3 mm im Vergleich zu einem Pellet mit 9,5 mm Durchmesser die Aktivitätsrate um 20 bis 30% an.

Der Aktivitätsverlust mit zunehmender Einsatzdauer lässt sich mit Abnahme der aktiven Oberfläche begründen. So sinkt bei einer Betriebszeit von 50 bis 100 Stunden die aktive Oberfläche von 100 auf 30-50 m²/g und nach einer Einsatzdauer von 8600 Stunden liegt bei kommerziellen Eisenkatalysatoren die aktive Oberfläche bei 15 m²/g. Eine geringere Abnahme der aktiven Fläche ist zu beobachten bei Zugabe von Chrom, wobei Chrom die aktive Fläche stabilisiert, aber nicht direkt die Aktivität bezüglich der Wassergas-Shiftreaktion beeinflusst [5.1.4].

Grenobel [5.1.5] untersuchte die Aktivität verschiedener Metalle der Gruppe VII B, VIII und IB. Die Aktivität für die Wassergas-Shiftreaktion bei 300 °C nimmt mit folgender Reihenfolge zu: Ir < Rh < Pd < Fe < Au < Os < Pt < Ni < Ru < Co < Re < Cu. Eine Erklärung liefert die Vulkankurve, bei der die Reaktionsrate über der Adsorptionsenthalpie aufgetragen ist. Sofern die Bindungsenergie zwischen Kohlenmonoxid und aktiver Metallkomponente sehr hoch ist, kommt es nicht zur Bildung von HCOOH durch die Reaktion zwischen CO und dem am Trägermaterial gebundenen Wasser.

Sind die Adsorptionskräfte zu gering, so ist zu wenig CO am aktiven Metall gebunden. Eine optimale Bindungsenergie für die Wassergas-Shiftreaktion ist im Bereich von 80 J/mol, während Silber eine Bindungsenergie von ungefähr 40 J/mol aufweist und Iridium einen Wert von 140 J/mol.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Wassergas-Shiftreaktion ist das Trägermaterial. So weist ein Pt-Al₂O₃ Katalysator eine zehnfach gesteigerte Aktivität gegenüber einem Pt-SiO₂ Katalysator auf. Dies wird mit der geringeren Lewis-Säure-Aktivität des Siliziumoxids begründet, die für die Dissoziation von HCOOH zu CO₂ und Wasserstoff verantwortlich ist.

Die CO-Konvertierung wird in zwei Schritte unterteilt. Bedingt durch das thermodynamische Gleichgewicht wird die Bildung von Kohlendioxid bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Eine zu hohe Absenkung der Temperatur ist aber aus Gründen der schlechteren Aktivität des Eisen/Chrom Katalysators nicht sinnvoll. Deshalb erfolgt die CO-Konvertierung mit dem Eisen/Chrom Katalysator in großtechnischen Anlagen im Temperaturbereich von 400 °C, der so genannten Hochtemperatur-Konvertierung.

Durch Verwendung eines hochaktiven Kupfer/Zinkkatalysators kann der thermodynamisch begünstigte Tieftemperaturbereich für die Wassergas-Shiftreaktion genutzt werden, der im Bereich von 200 – 250 °C liegt und mit dem der CO-Anteil auf 0,2 bis 0,3 Vol.-% abgesenkt werden kann [5.1.6].

Die folgende Tabelle 5.1 zeigt spezifische Kenndaten des Eisen/Chrom- und Kupfer/Zink-Katalysators bezüglich der chemischen Zusammensetzung, der Inbetriebnahme und während des Betriebes.

Tabelle 5.1: Spezifische Kenndaten der HT und NT-Konvertierungskatalysatoren [5.1.3 und 5.1.7]

	HT CO-Konvertierung	NT CO-Konvertierung	Einheit
Hersteller	Süd – Chemie AG	Süd – Chemie AG	
Bezeichnung	G-3 C	C18-7	
Hauptkomponenten	Fe ₂ O ₃ 80	CuO 42	Gew.-%
	Cr ₂ O ₃ 9	Cr ₂ O ₃ 47	Gew.-%
	C 4	Al ₂ O ₃ 10	Gew.-%
Oberfläche	50-55	55	m ² /g
Schüttdichte	1,00-1,05	1,28	kg/dm ³
RG im Betrieb	300-1000	300-1000	l _{Gas,N} /(h*I _{Kat})
Temperatur zum Reduzieren	200-260	120-232	°C
RG zum Reduzieren	min. 500	200-1500	l _{Gas,N} /(h*I _{Kat})

Nach Angaben des Herstellers führen zur Deaktivierung des HT-Shiftkatalysators G-3 C Anteile von anorganischen Salzen, Ölen, Phosphor- und Borverbindungen im Eduktgasstrom. Beim NT-Shiftkatalysator C18-7 sind es ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Chlorverbindungen, die den Katalysator in seiner Aktivität hemmen. Da beim erstmaligen Reduzieren des HT-Shiftkatalysators Schwefel freigesetzt wird, müssen die beiden Katalysatoren getrennt voneinander erstmalig reduziert werden. Ein weiterer Grund für die separate Inbetriebnahme ist die Tatsache, dass der NT-Shiftkatalysator mit einem trockenen Gasstrom bestehend aus Stickstoff und einem geringen Anteil an Wasserstoff (0 bis 3 Vol.-%) reduziert werden soll.

Im Unterschied dazu soll der HT-Shiftkatalysator mit einem reformerproduktgasähnlichen Strom reduziert werden. Bei Verwendung eines reinen Stickstoff/Wasserstoffstrom kann es bei höheren Temperaturen passieren, dass die Reduzierung des Hematits (Fe₂O₃) nicht wie eigentlich beabsichtigt nur bis zum Magnetit (Fe₃O₄) erfolgt, sondern fortgeführt wird übers Wuestit, (FeO) bis zum reinen Eisen.

5.2 Darstellung der Versuchsergebnisse der CO-Konvertierung

Im Hinblick auf die Komponentenauslegung eines Brennstoffzellen-BHKW's sind die beiden CO-Konvertierungsstufen entsprechend der Parameter für die Bioethanolreformierung untersucht worden.

Einfluss der Temperatur auf die CO-Konvertierung

Bei den in den folgenden Diagrammen dargestellten Temperaturen der drei verschiedenen Reaktorebenen (Unten, Mitte, Oben) handelt es sich um gemittelte Temperaturwerte, die mit den vier in der jeweiligen vertikalen Ebene radial positionierten Thermoelemente erfasst worden sind. Da der CO-Umsatz in den beiden Shiftstufen beträchtlich von der jeweiligen Reaktionstemperatur beeinflusst wird, soll zu Beginn der Versuchsreihen ein für die Wassergas-Shiftreaktion optimaler Temperaturbereich definiert werden. Gemäß den Versuchsergebnissen der Aktivitätsuntersuchung des Eisen/Chrom-Katalysators G-3C und des Kupfer/Zink-Katalysators G-66A (Vorgängerkatalysator des C18-7) in Abbildung 5.4 ergibt sich für den Hochtemperatur-Shiftkatalysator eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich oberhalb von 350 °C und für den Niedertemperatur-Shiftkatalysator oberhalb von 170 °C.

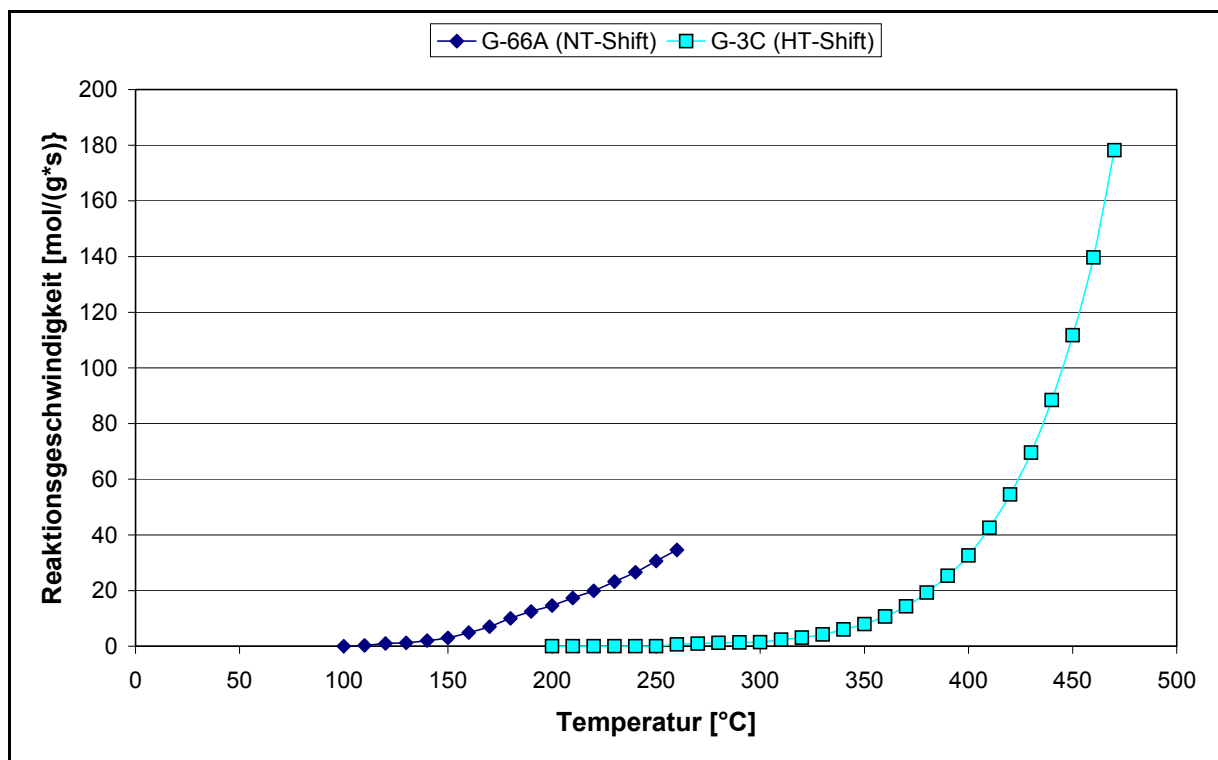


Abbildung 5.4: Reaktionsgeschwindigkeiten der Wassergas-Shiftreaktion am Beispiel des HT-Katalysators G-3C und des NT-Katalysators G-66A [5.2.1]

Dementsprechend sind bei der Untersuchung der maximalen CO-Umsätze diese relevanten Temperaturgrenzen bei den jeweiligen CO-Konvertierungsstufen berücksichtigt worden.

In Abbildung 5.5 sind das Temperaturprofil des HT-Shiftreaktors und der jeweilige CO-Molanteil im Produktgas dargestellt. Allein durch Variation der Eduktgastemperatur am Reaktoreintritt stellen sich unterschiedliche Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung ein. Der Volumenstrom des Kühlmediums Luft ist während dieser Versuchsreihe konstant gehalten worden. Im Fall der HT-Wassergas-Shiftreaktion wird in einem Eintrittstemperaturbereich von 377 bis 382 °C ein Minimum der CO-Konzentration von 2,35 mol-% im Produktgas erreicht.

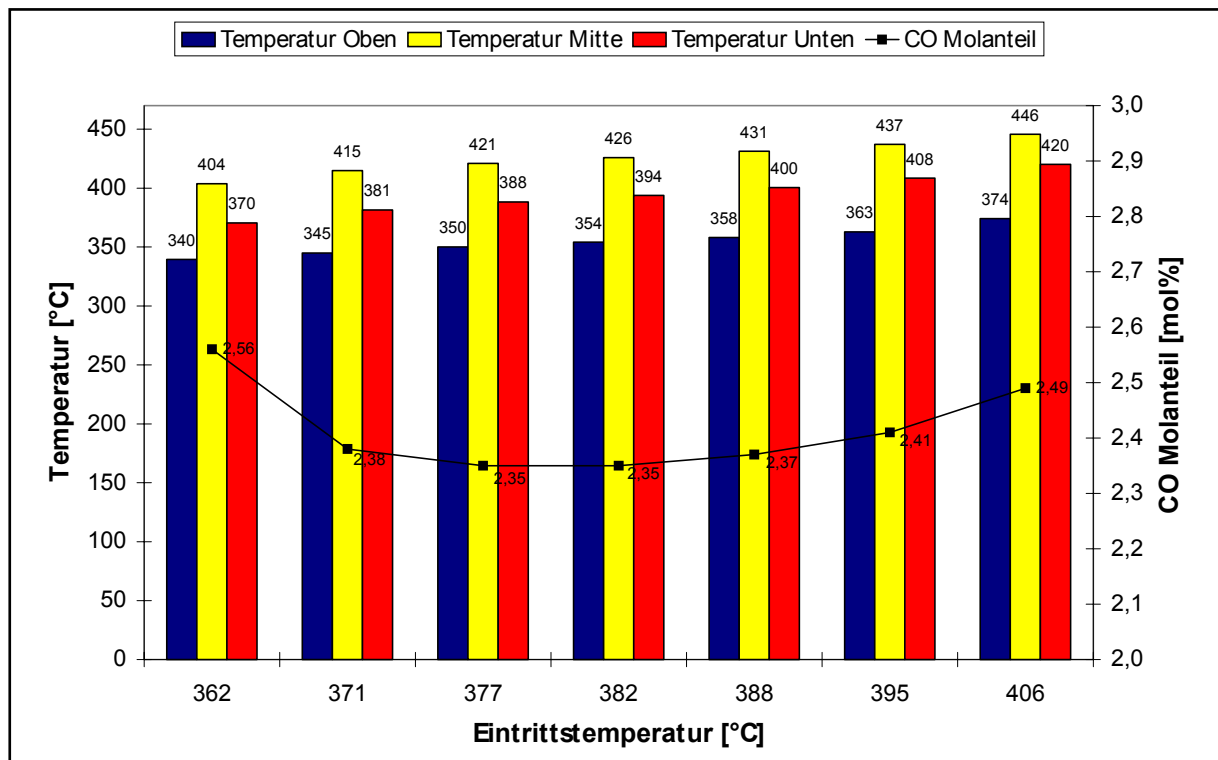


Abbildung 5.5: HT-Shiftreaktion in Abhängigkeit von der Eintrittstemperatur; $p = 5 \text{ bar}$; $S/C = 3,5 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$; $RG = 4400 \text{ l}_{\text{Edukt}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$

Für den Fall maximaler CO-Umsätze wird das Reaktortemperaturprofil in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeiten in der Abbildung 5.6 dargestellt. Mit Zunahme der Raumgeschwindigkeit verschiebt sich das Minimum der CO-Konzentration im Produktgas zu höheren Temperaturen. Bei sinkender Verweilzeit muss die Aktivität des Katalysators zunehmen, damit der maximale CO-Umsatz erreicht wird. Gleichzeitig sinkt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit der CO-Umsatz. Dieses Verhalten deutet auf eine Stofftransportlimitierung der CO-Konvertierung in Verbindung mit dem HT-Shiftkatalysator hin.

Ein vergleichbares Ergebnis zeigt Abbildung 5.13, die den alleinigen Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den CO-Molanteil im Produktgas zeigt.

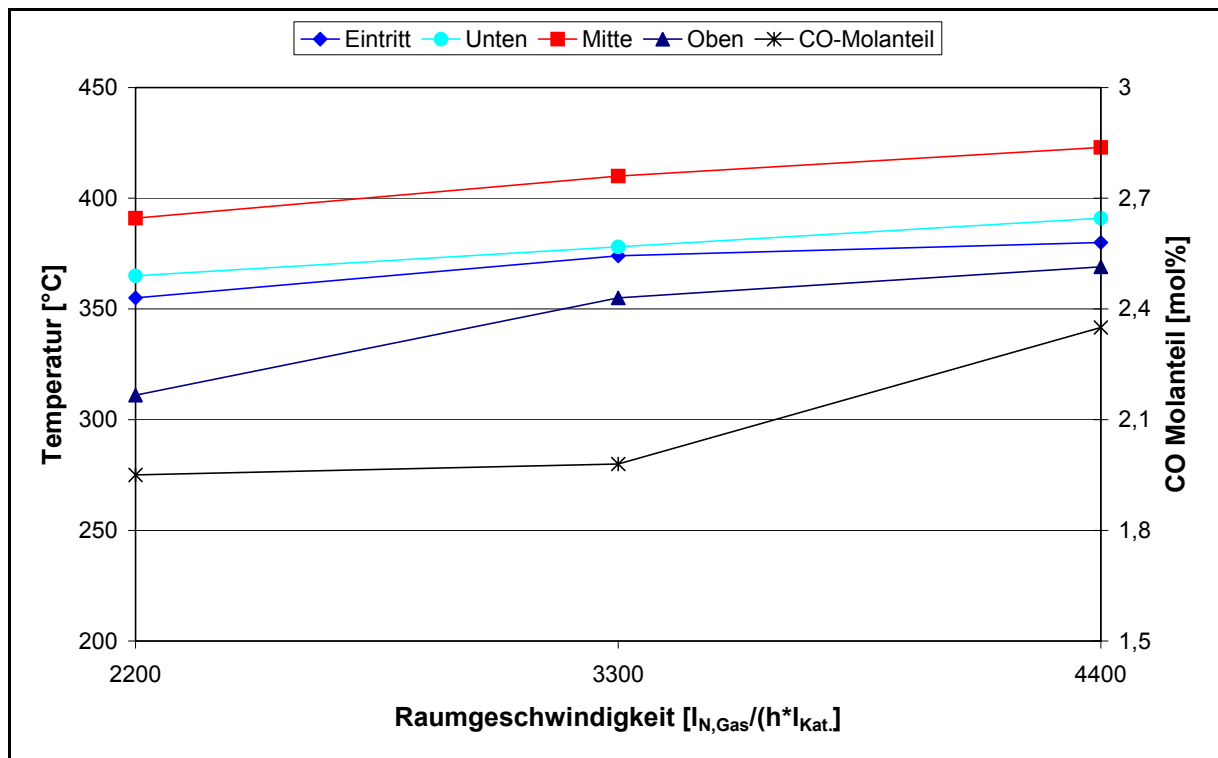


Abbildung 5.6: Temperaturprofil im HT-Shiftreaktor bei maximalem CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit; p = 5 bar; S/C = 3,5 mol_{H₂O}/atom_C;

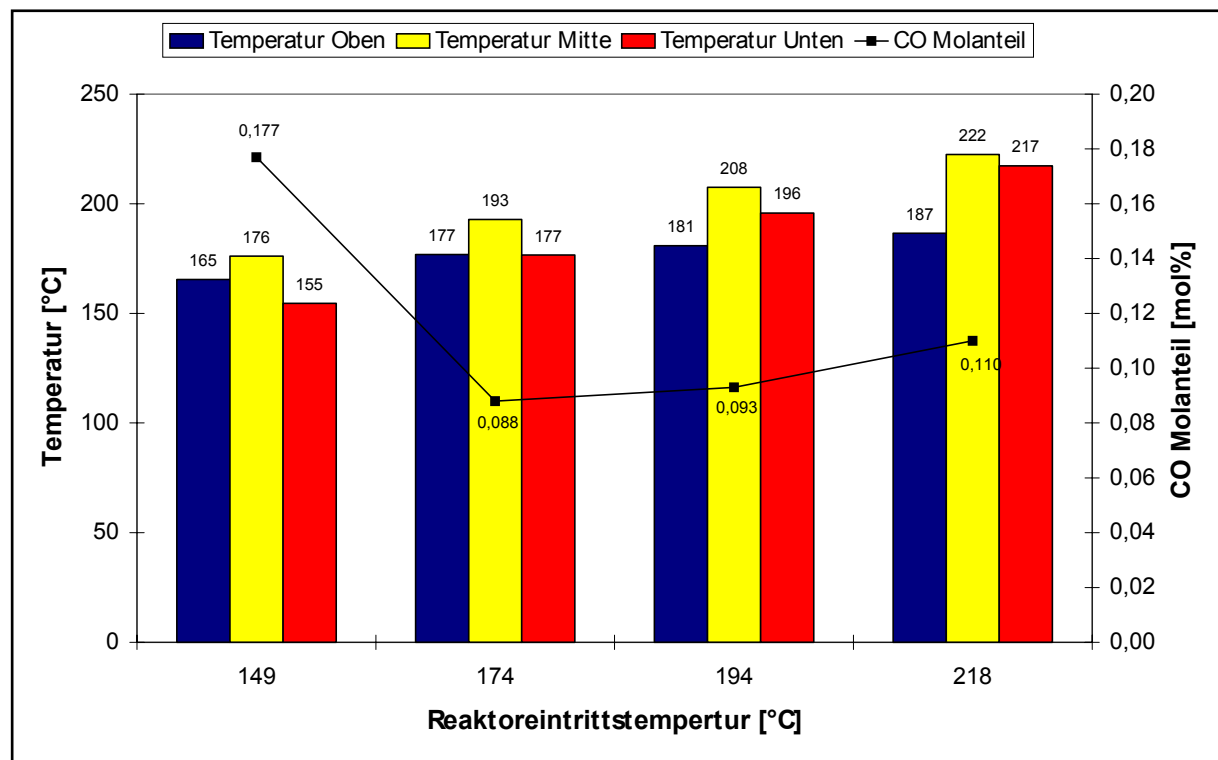


Abbildung 5.7: NT-Shiftreaktion in Abhängigkeit von der Eintrittstemperatur; p = 5 bar; S/C = 4 mol_{H₂O}/atom_C; RG = 4000 l_{Edukt}/(l_{Kat.} * h)

Die Abbildung 5.7 zeigt das Temperaturprofil des NT-Shiftreaktors und den CO-Molanteil im Produktgas in Abhängigkeit von der Reaktoreintrittstemperatur. Entsprechend dem Verhalten bei der HT-Wassergas-Shiftreaktion wird auch in diesem Fall ein minimaler CO-Molanteil im Produktgas von 0,088 mol-% bei einem mittleren Reaktortemperaturprofil erreicht. Der Einfluss der Aktivitätsabnahme mit sinkender Temperatur auf den CO-Umsatz, fällt im Vergleich zum Einfluss der CO-Gleichgewichtslage bei zunehmender Temperatur bedeutend größer aus. Daher ist beim Betrieb der Tieftemperaturkonvertierung eine Abweichung von der optimalen Reaktortemperatur nach oben eher zu akzeptieren als ein zu starkes Absinken der Temperatur in der Katalysatorschüttung.

Einfluss des Reaktionsdrucks auf die CO-Konvertierung

Speziell für den Einsatz der Wassergas-Shiftreaktion als CO-Reinigungsverfahren des Reformersproduktgasstroms in Verbindung mit der nachgeschalteten Druckwechsel-adsorptionsanlage als Feingasreinigungsprozess ist der Einfluss des Reaktionsdrucks auf die CO-Konvertierung interessant. Gemäß der Wassergas-Shiftreaktion, die äquimolar abläuft, ist rein thermodynamisch kein nennenswerter Einfluss auf den CO-Umsatz bei unterschiedlichen Drücken zu erwarten.

Bei den experimentellen Untersuchungen sind allerdings Abweichungen zu erkennen. So sinkt, gemäß der Abbildung 5.8, im Fall der HT-Shiftreaktion der CO-Molanteil im Produktgas ausgehend von 2,72 mol-% bei 2 bar um 18 % bei der Druckerhöhung auf 5 bar und um weitere 7 % beim Druckerhöhung auf 9 bar.

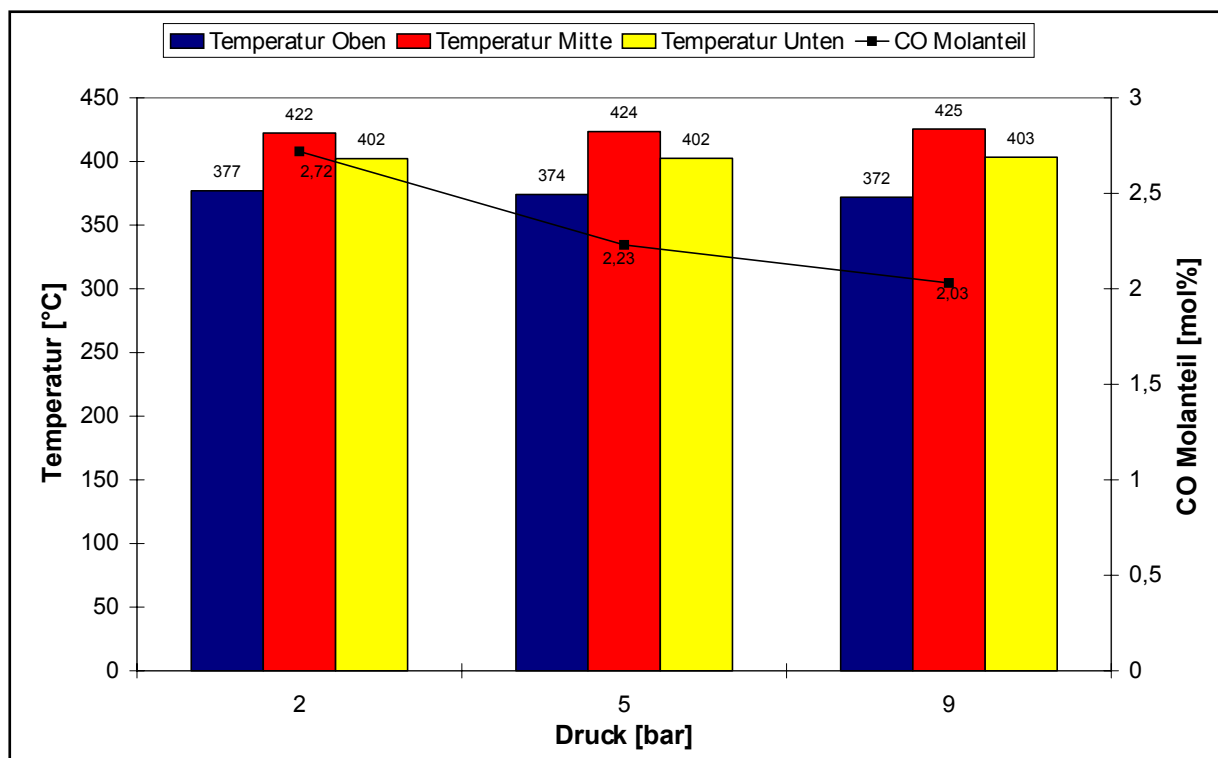


Abbildung 5.8: HT-Shiftreaktion in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 4 mol_{H₂O}/atom_C; RG = 4000 l_{Edukt}/(l_{Kat}·h)

Ein vergleichbares Verhalten ist bei der NT-Wassergas-Shiftreaktion in der Abbildung 5.9 zu erkennen. Allerdings ist die Umsatzverbesserung nur beim Druckerhöhung von 2 bis 5 bar erkennbar, während bei 9

bar keine Verbesserung der CO-Konvertierung zu erkennen ist. Generell lässt sich das Ansteigen des CO-Umsatzes mit zunehmendem Reaktionsdruck durch eine höhere Aktivität des Katalysators begründen. Ein Grund ist das größere treibende Potential für den Stofftransport. Durch das zunehmende Partialdruckgefälle zwischen Gasphase und adsorbierten Molekülen werden die Diffusionsmechanismen in der Gasphase und dem Katalysatorkorn, sowie das Adsorptionsverhalten an der Porenoberfläche des Katalysators positiv beeinflusst. Die Gleichgewichtskonstante dagegen wird durch die Druckerhöhung bei der CO-Konvertierung nicht beeinflusst.

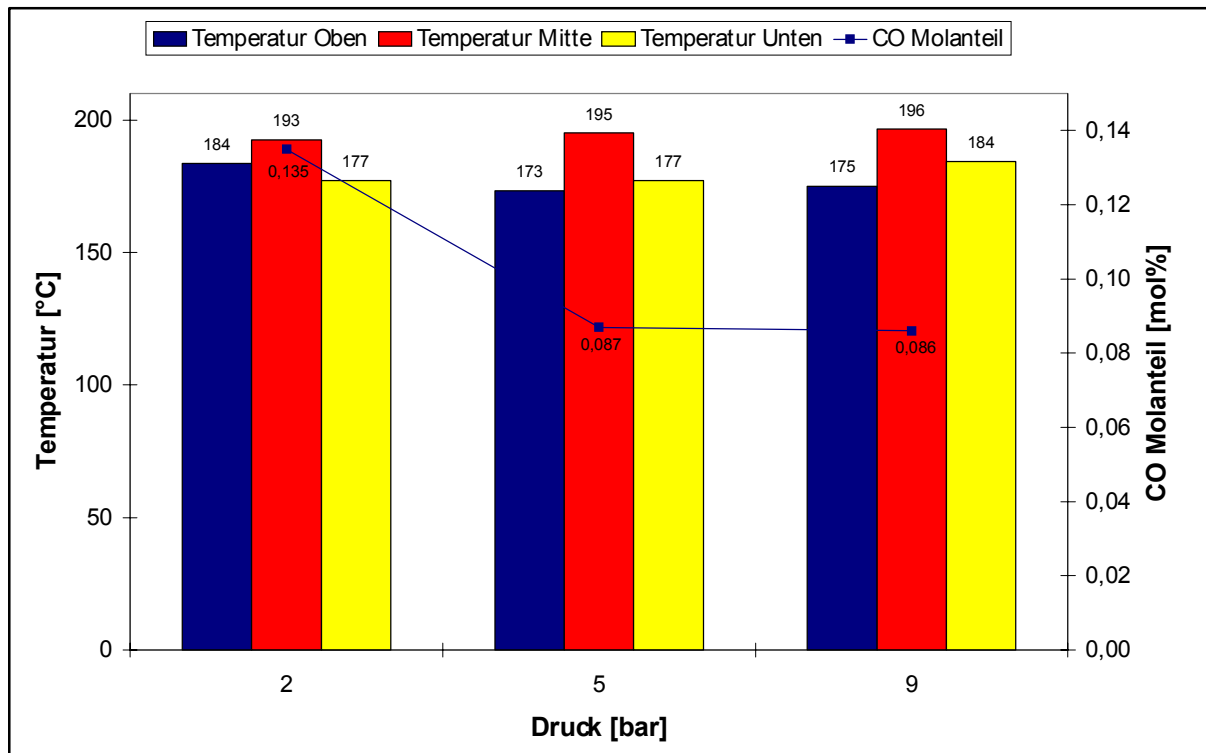


Abbildung 5.9: NT-Shiftreaktion; in Abhängigkeit vom Druck; S/C = 4 mol_{H2O}/atom_C; RG = 4000 l_{Edukt}/(l_{Kat.} * h)

Einfluss S/C-Verhältnis auf die CO-Konvertierung

Die Gleichgewichtslage der Wassergas-Shiftreaktion wird unter thermodynamischen Aspekten stark durch den Wasserdampfpartialdruck beeinflusst. Er ist direkt proportional zum S/C-Verhältnis des Reformerproduktgases bzw. des Reformerreduktstromes.

Dieses Phänomen wird deutlich bei Betrachtung der Gleichgewichtskonstante k in Gleichung 5.5. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Wasserstoffs.

$$k_G = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

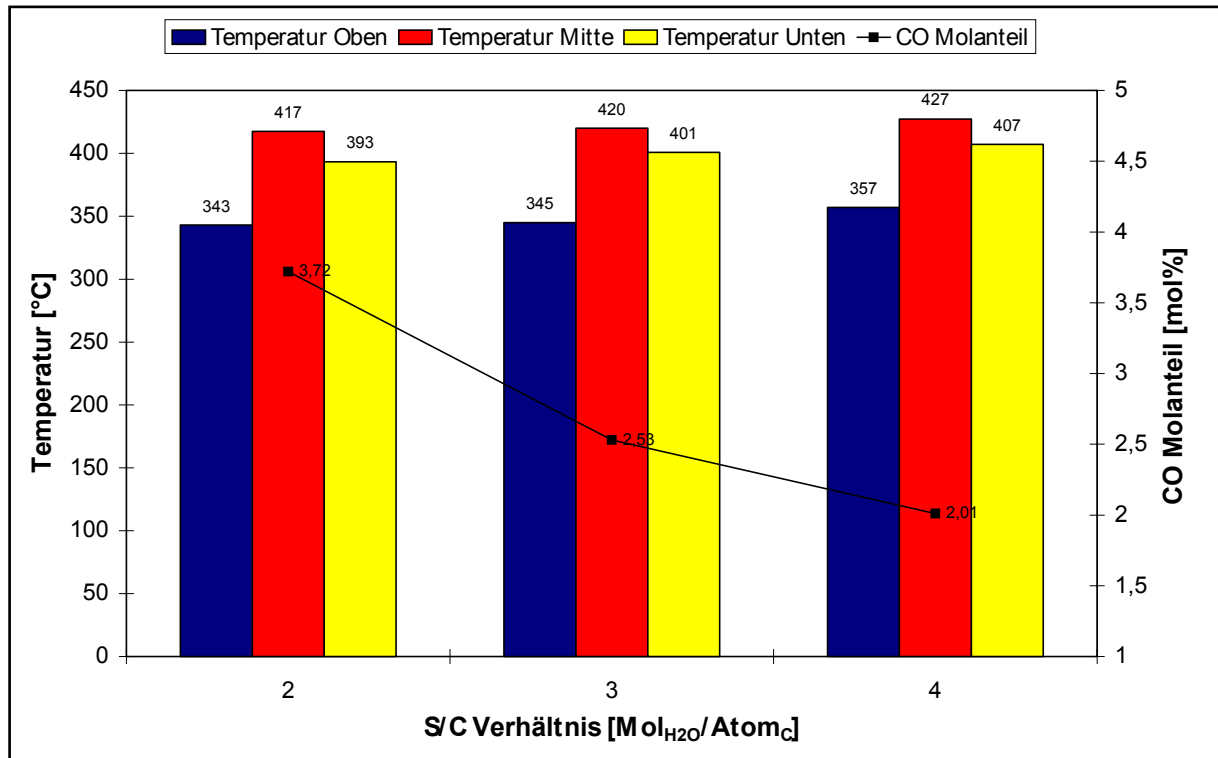


Abbildung 5.10: HT-Shiftreaktion in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis; $p = 5 \text{ bar}$; $RG = 4000 \text{ l}_{\text{Edukt}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$

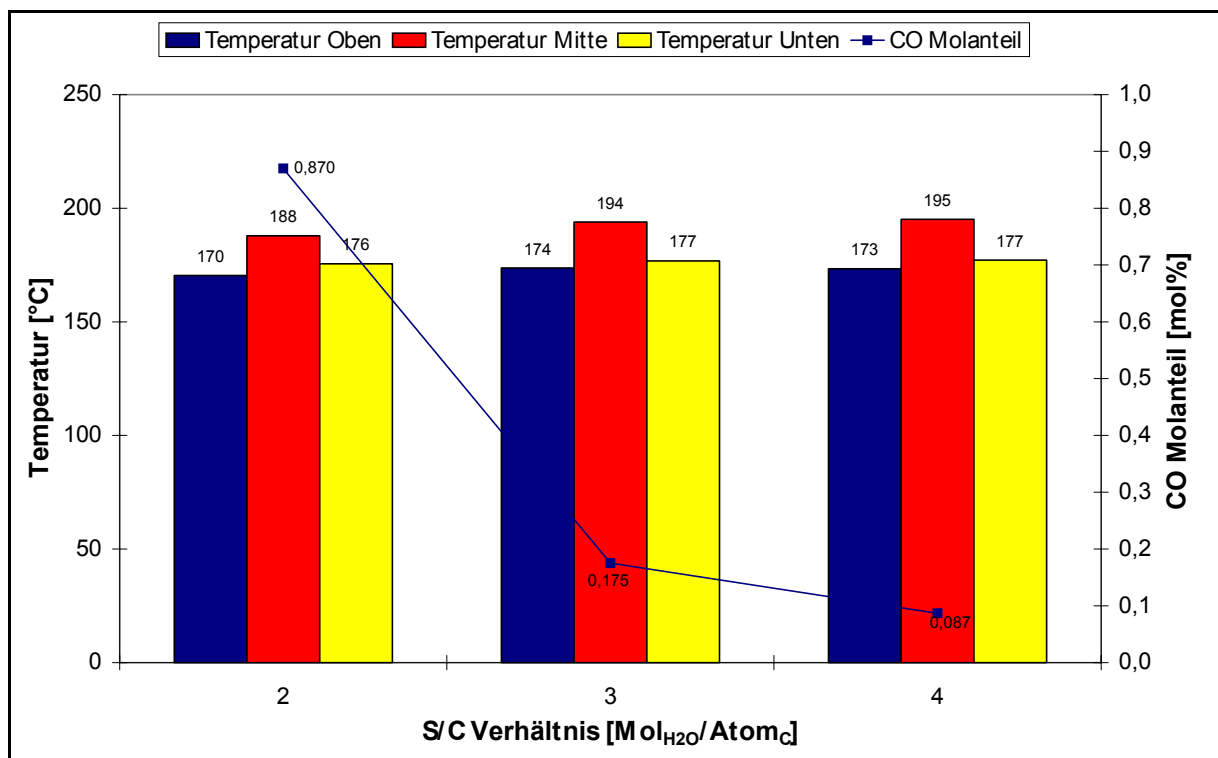


Abbildung 5.11: NT-Shiftreaktion in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis; $p = 5 \text{ bar}$; $RG = 4000 \text{ l}_{\text{Edukt}}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$

Übereinstimmend mit der Theorie steigt sowohl bei der HT- als auch bei der NT-Shiftreaktion der Umsatz an CO mit zunehmendem S/C-Verhältnis an. Mit dem Kühlmedium Luft lässt sich durch Volumenstromvariation ein relativ gleichmäßiges Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung einstellen. Die Temperaturprofile bei der Variation des Wasserdampfgehaltes und dessen Einfluss auf den CO-Umsatz ist in den Abbildungen 5.10 und 5.11 zu erkennen. Bei Verdopplung des Wasserdampfpartialdrucks wird bei der HT-Shiftreaktion der CO-Molanteil im Produktgas, ausgehend von 3,72 mol-% bei S/C 2 mol_{H₂O}/atom_C, um 46% reduziert. Bei der NT-Shiftreaktion beträgt die Verminderung des CO-Molanteils im Produktgas sogar 90%.

Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die CO-Konvertierung

Die Raumgeschwindigkeit wird entsprechend der Ethanol-Dampfreformierung gemäß der folgenden Gleichung definiert, wobei das Eduktgas der Zusammensetzung des Reformates entspricht:

$$\text{Raumgeschwindigkeit}(RG) = \frac{\dot{V}_{N., \text{Edukte}}}{V_{\text{Kat.}}} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

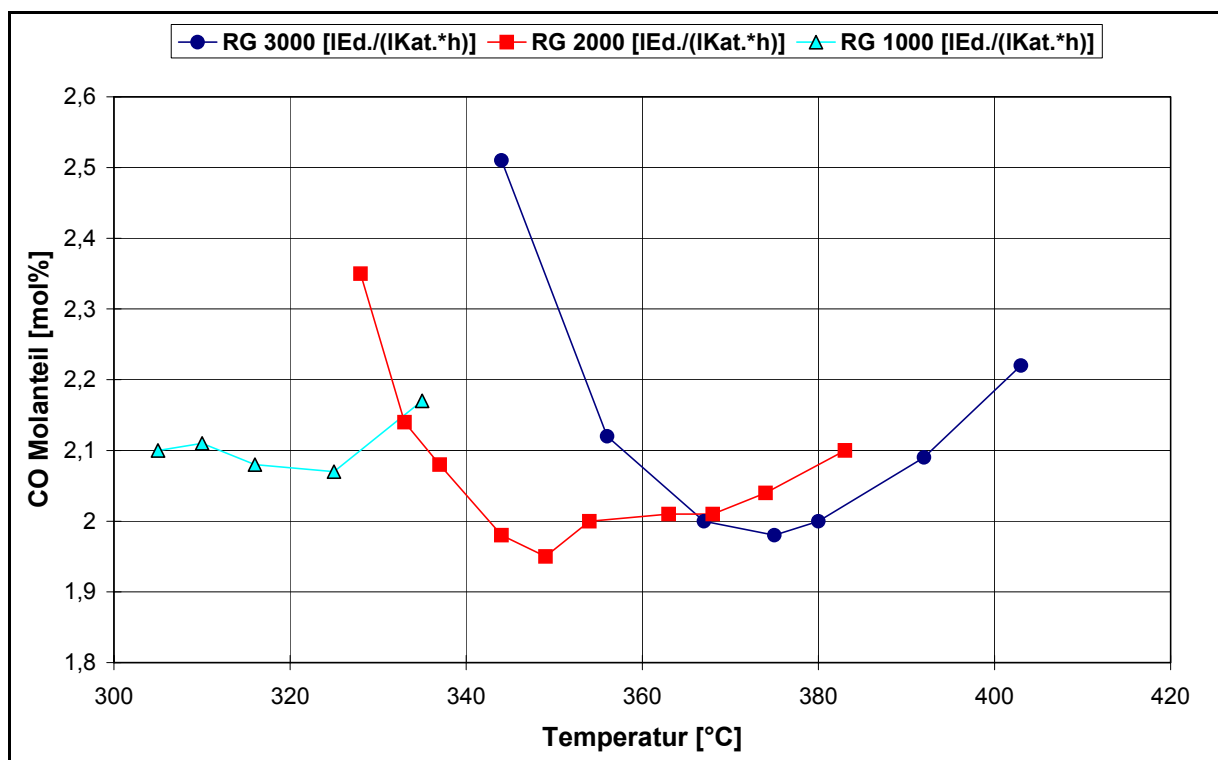


Abbildung 5.12: CO-Gehalt der HT-Shiftreaktion bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten; $p = 5 \text{ bar}$; $S/C = 3 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$

Die kinetische Limitierung bei niedrigen Temperaturen und die thermodynamische Limitierung bei hohen Temperaturen verdeutlicht Abbildung 5.12 am Beispiel der HT-Shiftreaktion. Mit ansteigender Raumgeschwindigkeit muss zum Erreichen des minimalen CO-Gehaltes im Produktgas die

Reaktionstemperatur um ungefähr 20 K erhöht werden. Dieses Verhalten ist bei den Untersuchungen des Einflusses der Raumgeschwindigkeit berücksichtigt worden.

Den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den CO-Umsatz bei der HT- Shiftreaktion verdeutlicht Abbildung 5.13. Trotz einer Temperaturzunahme in der Katalysatorschüttung steigt der Molanteil im Produktgas um 7% mit zunehmender Raumgeschwindigkeit von 2200 auf 4400 h⁻¹ an. Dieses Verhalten kann mit der geringeren Verweilzeit der Eduktgasmoleküle in der Katalysatorschüttung begründet werden.

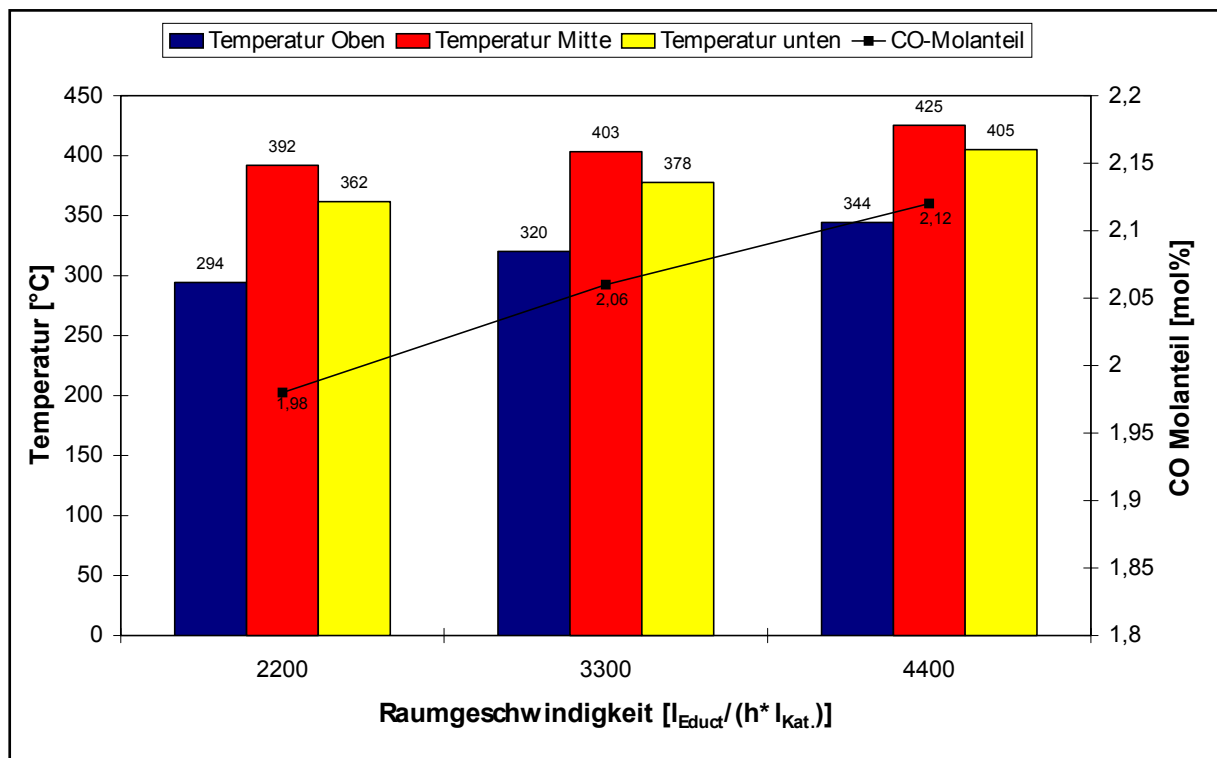


Abbildung 5.13: HT-Shiftreaktion in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit; p = 5 bar; S/C = 3,5 mol_{H₂O}/atom_C

Bei der NT-Shiftreaktion, die in der Abbildung 5.14 dargestellt wird, ist der Einfluss der Raumgeschwindigkeitsvariation zwischen 2000 und 4000 h⁻¹ im Vergleich zur HT-Shiftreaktion nicht so ausgeprägt. Der CO-Gehalt im Produktgas nimmt nur um 3,5% zu.

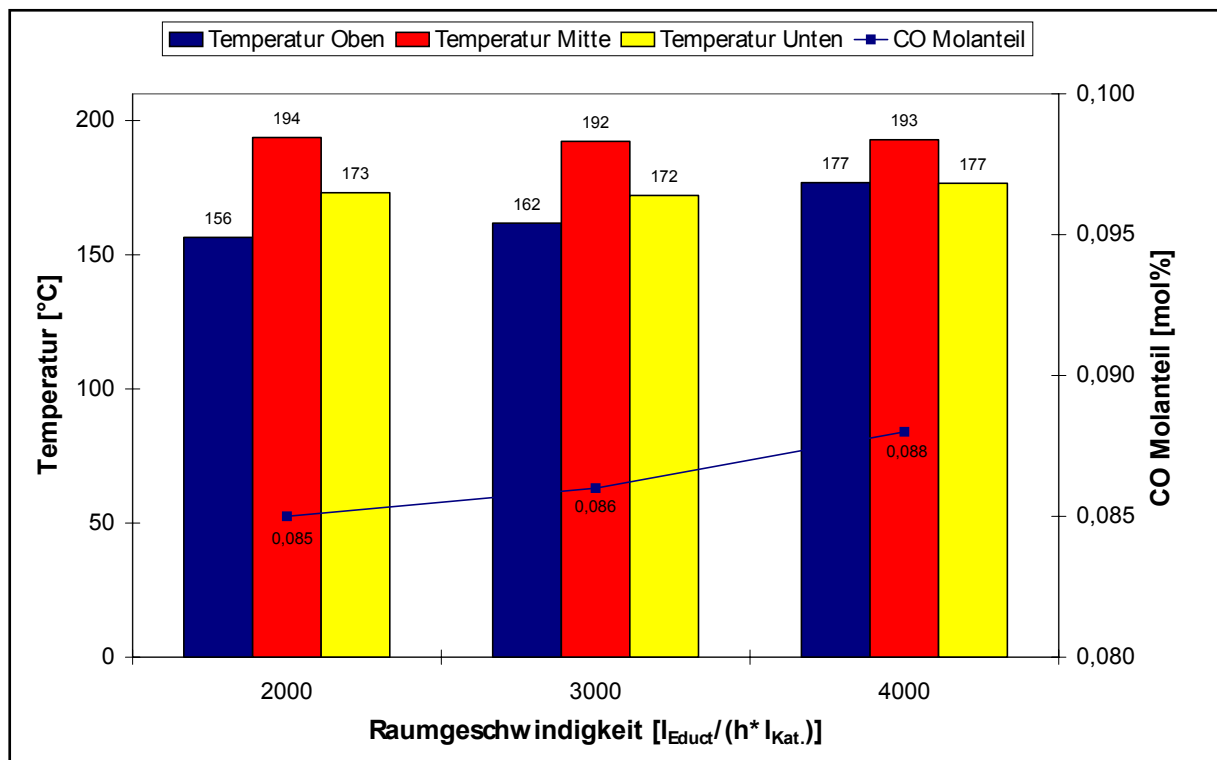


Abbildung 5.14: NT-Shiftreaktion in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit; $p = 5$ bar; $S/C = 4$ mol_{H₂O}/atom_C

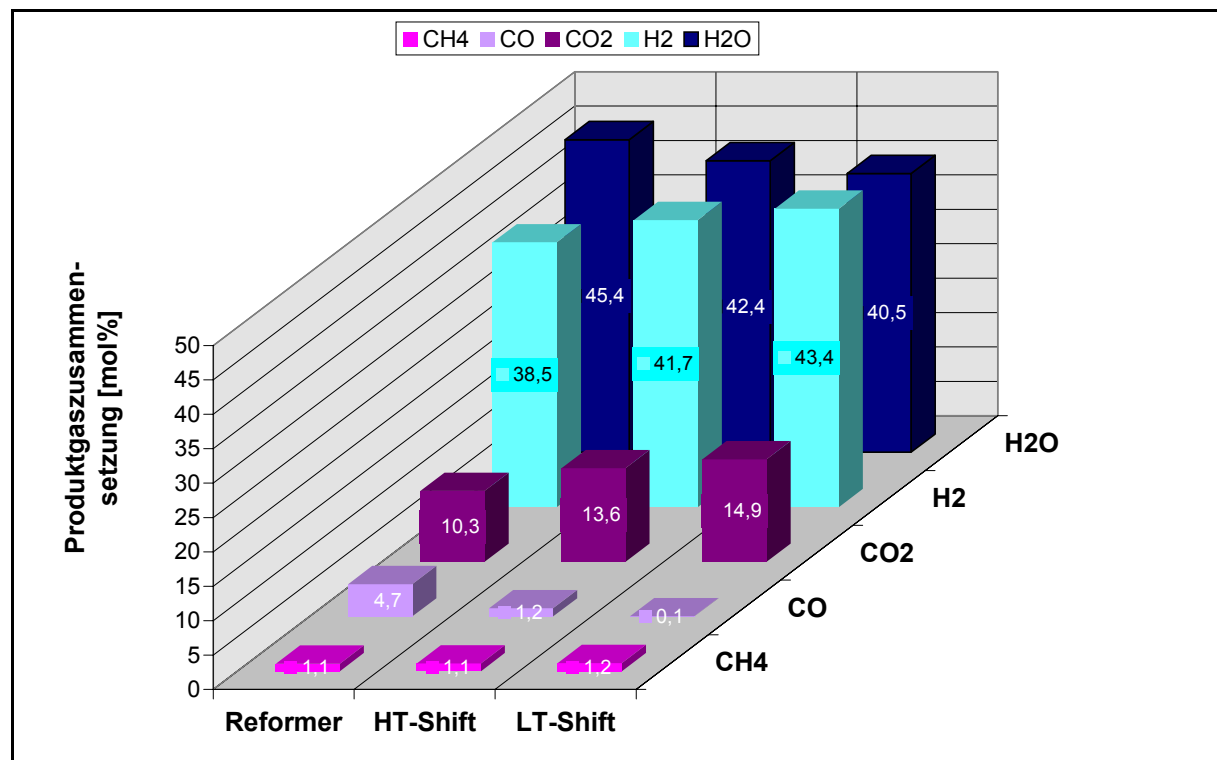


Abbildung 5.15: Gaszusammensetzung des Reformers, HT- und LT-Shiftreaktors; $p = 5$ bar; $S/C = 4$ mol_{H₂O}/atom_C; $RG = 4000$ l_{Edukt}/(l_{Kat.} * h)

Die Produktgaszusammensetzung der drei Prozessschritte Dampfreformierung, HT- und NT-Shiftreaktion wird am Beispiel des Nickelkatalysators bei einer Temperatur von 700 °C, einem S/C-Verhältnis von 4 mol_{H₂O}/atom_C und einem Prozessdruck von 5 bar in der Abbildung 5.15 dargestellt. Neben der kontinuierlichen Abnahme des CO-Gehalts im Produktgas während der einzelnen Prozessschritte ist noch der konstante Methanmolanteil während der beiden CO-Konvertierungsschritte beachtenswert. Da die Wassergas-Shiftreaktion äquimolar ist, entspricht dies einem konstanten Methanmolenstrom. Sowohl der Eisen/Chrom- als auch der Kupfer/Zink-Katalysator unterdrücken die Fischer-Tropsch und insbesondere die Methanisierungsreaktion, so dass bei der Gasreinigung bis in den Bereich von 0,1 mol-% CO-Gehalt eine Zunahme des Wasserstoffstroms gewährleistet ist.

6 Untersuchung der Verbrennungsreaktion in einer porösen Schaumkeramik

Resultierend aus dem Anlagenkonzept, welches für die Gasfeinreinigung eine Druckwechseladsorptionsanlage vorsieht, ergibt sich für den Dampfreformer ein relativ hohes Druckniveau von mindestens 7,8 bar. Bedingt durch die Forderung, dass der allotherme Reformer, der einen maximalen Wasserstoffstrom mit einer thermischen Leistung von 2,86 kW produzieren soll, aus einer kompakten Brenner/Reformer-Einheit bestehen soll, ist im Vorfeld der Entwicklung ein Ringspaltreaktor mit zentral angeordnetem Brenner favorisiert worden. Diese Reformerkonstruktion soll den Temperaturgradienten von der Gehäuseaußenwand über die Isolierung reduzieren und somit Wärmeverluste an die Umgebung minimieren. Generell werden für ein stationäres System der Kraft-Wärme-Kopplung Laufzeiten von über 40000 Betriebsstunden gefordert. Deshalb ist es nötig, die thermische Beanspruchung des Reaktormaterials soweit wie möglich zu reduzieren. Davon ist insbesondere das innere Reaktorrohr betroffen, welches den Brennerraum von der Reformerzone trennt.

Infolge der physikalischen Eigenschaften eines Porenbrenners wird bei identischer Brennerleistung im Vergleich zu einem Flammenbrenner die Temperaturspitze in der Reaktionszone um mehrere hundert Kelvin verringert. Aus diesem Grund eignet sich der Einsatz eines Porenbrenners für den Reformerbetrieb.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist diese Brennertechnologie hauptsächlich im vorgemischten Betrieb eingesetzt worden. Im Nachfolgenden werden die charakteristischen Merkmale der Porenbrennertechnologie aufgeführt.

- Dreidimensionale Verbrennungszone mit großem Reaktionsvolumen
- Effektive Wärmeleitung um Faktor 100 größer gegenüber einer freien Flamme
- Große Wärmekapazität des Porenmaterials und thermische Trägheit des Festkörpers

Infolge dieser Eigenschaften eignet sich diese Brennertechnologie für die folgenden Anwendungsgebiete:

- als Wärmequelle für chemische Hochtemperaturprozesse (Reformierung, Vergasung)
- für die Verbrennung flüssiger Brennstoffe (z. B. Heizöl, Benzin, Ethanol)
- als Zweistoffbrenner (Gas- und Flüssigbrennstoff)
- als Brenner zur Energiegewinnung aus Erdöl-, Flüssig-, Pyrolyse- oder Kokereigas
- als Brenner zur Energiegewinnung aus regenerativen Energieträgern, wie z. B. vergaster Biomasse, Wasserstoff, Holz-, Bio-, Deponie- oder Klärgas
- zur thermischen Abgasreinigung (hoher Inertgasanteil)

Im Kapitel 6.2 werden die Vor- und Nachteile der Porenbrennertechnik ausführlich beschrieben. Bei den praktischen Versuchen des Porenbrenners steht im Vordergrund, die Schadstoffemissionen zu untersuchen und weiterführend die unterschiedlichen Brennstoffe (Ethanol, H_2 , Offgas) zu testen. Des Weiteren werden verschiedene Gasströmungen im Brennraum untersucht.

6.1 Schadstoffbildungsmechanismen bei der Oxidationsreaktion

Schadstoffemissionen lassen sich grundsätzlich von ihrer Entstehung her in primäre und sekundäre Schadstoffe unterteilen.

Stickoxide, Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe zählen zu den Primärschadstoffen, während Kohlendioxid den sekundären Schadstoffen zuzurechnen ist. Eine Verringerung der Kohlendioxidemissionen beim Verbrennungsprozess lässt sich durch Einsatz hocheffizienter Energieumwandlungstechnologien oder die Verwendung von C-freien oder H-reichen Brennstoffen erreichen.

Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen durch eine unvollständige Oxidation, infolge von Sauerstoffmangel bei unterstöchiometrischer Verbrennung oder durch lokale Flammenlöschung, welche aus niedrigen Verbrennungstemperaturen resultiert oder durch zu große Scherraten im Strömungsfeld hervorgerufen werden können.

Die bei Feuerungsprozessen entstehenden Stickstoffemissionen setzen sich aus ungefähr 95 % NO, ca. 5 % NO₂ und geringen Anteilen höherer Stickoxidverbindungen zusammen. Erst bei höherem Sauerstoffpartialdruck und niedrigeren Temperaturen als im Verbrennungsraum – unterhalb von 600 °C – findet eine beinahe vollständige Oxidation zu NO₂ statt. Die NO_x Emissionen werden je nach Bildungsmechanismen in drei Gruppen unterteilt.

- Brennstoff NO_x
- Thermisches NO_x (Zeldovich-Mechanismus)
- Promptes NO_x (Fenimore-Mechanismus)

Die im Porenbrenner eingesetzten Brennstoffe (H₂, Ethanol) enthalten keinen gebundenen Stickstoff, so dass die Bildung von Brennstoff NO_x ausgeschlossen werden kann.

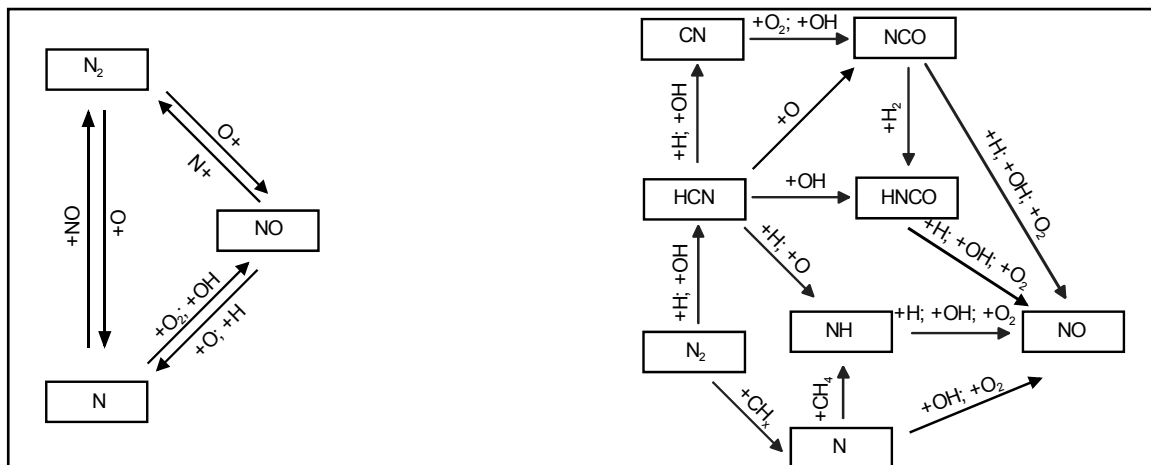


Abbildung 6.1
Thermische Stickoxidbildung nach dem Zeldovich Mechanismus [6.1.1]

Abbildung 6.2
Bildungsmechanismus des Prompten Stickoxids nach Fenimore [6.1.2]

Bei der thermischen Stickoxidbildung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit vom langsamsten Reaktionsschritt, der Oxidation von molekularem Stickstoff ab. Deshalb sind für die Bildung dieser Art von NO_x Reaktionstemperaturen von über 1600 K notwendig. Außerdem ist wegen der Dreifachbindung des Stickstoffs eine relativ hohe Aktivierungsenergie notwendig. Die Abbildung 6.1 zeigt den Reaktionsverlauf der thermischen Stickoxidbildung nach dem Zeldovich-Mechanismus.

Der Reaktionsmechanismus des prompten NO_x , wie er in der Abbildung 6.2 dargestellt ist, tritt ausschließlich bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf, und ist somit nur beim Einsatz von Ethanol im Porenbrenner für die Stickoxidbildung relevant. Da im Vergleich zur thermischen NO_x Bildung die Aktivierungsenergie bedeutend niedriger ist, wird das prompte NO_x schon ab 1000 K gebildet. Durch die geringe Temperaturabhängigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen ist die quantitative Stickoxidbildung dieses Typs hauptsächlich von der Konzentration der Kohlenwasserstoffradikale abhängig.

Beim Vergleich feuerungstechnischer Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffemissionen von CO und NO_x tritt eine gewisse Diskrepanz auf. Zur Verringerung des Kohlenmonoxidgehaltes im Rauchgas ist bei stöchiometrischer Verbrennung eine hohe Verweilzeit in der Oxidationszone von Vorteil. Im Gegensatz dazu steigt gleichzeitig bei hohen Verweilzeiten die Stickoxidbildung an.

Ein ähnlich konträres Verhalten bewirkt die Verbrennungstemperatur. Hohe Verbrennungstemperaturen begünstigen den Kohlenmonoxidabbau zu CO_2 , während die Bildung thermischen Stickoxids ansteigt.

Ebenso gegenläufig ist der Einfluss der Luftzahlvariation auf die CO- und NO_x -Schadstoffbildung. Während sich eine hohe Luftzahl positiv auf den CO-Ausbrand auswirkt, wird beim Verbrennungsprozess durch Luftzahlerhöhung gleichzeitig die NO_x -Bildung gefördert.

6.2 Motivation für den Einsatz der Porenbrennertechnik im Dampfreformer

Unter Berücksichtigung des Projektzieles für die Ethanolampfreformierung einen kompakten Reformer im kW-Bereich zu entwickeln, ist im Vorfeld ein geeignetes Brennerkonzept für den allothermen Reformer ausgewählt worden.

Dabei sind neben den heute üblichen Anforderungen bezüglich der emissionsarmen Betriebsweise weitere spezifische Kriterien zu erfüllen, die sich aus dem Reformereinsatzbereich ergeben:

- niedrige NO_x Emission
- Eignung für Hochtemperaturreaktion
- geringe thermische Belastung
- Einsatz des niederkalorischen Offgases aus der Brennstoffzelle als Brenngas
- Einsatz des niederkalorischen Offgases aus der PSA als Brenngas
- Einsatz von Bioethanol als Brennstoff

Die Bereitstellung der Wärme wie im Fall der Ethanolampfreformierung, für einen endothermen Hochtemperaturprozess kann durch verschiedene Verbrennungstechnologien erfolgen. Diese zeichnen sich durch unterschiedliche Eigenschaften aus. Im Folgenden soll ein Überblick über geeignete Brennerkonzepte in Verbindung mit dem allothermen Reformierungsprozess gegeben werden:

Katalytischer Brenner:

Eine wirkungsvolle Möglichkeit, die Bildung von Schadstoffen zu unterdrücken und die heute zulässigen Grenzwerte um ein Vielfaches zu unterschreiten, ist durch den Einsatz eines katalytischen Verbrennungsprozesses gegeben.

Im Fall der Methanoxidation wird die Effektivität des Katalysators durch die experimentell ermittelte Aktivitätsreihe [6.2.1]

Ag < Ni < Fe < Co < Ce < Cu < Mn < Cr < Pt < Pd

charakterisiert. Der katalytische Brenner hat den Vorteil, dass durch die Reaktion an der Festkörperoberfläche die Bildung von Brennstoff- und Prompt-NO_x, bei denen es sich um homogene Gasphasenreaktionen handelt, nicht stattfindet.

Nachteilig ist, dass es bei einer zu hohen thermischen Belastung der Reaktionszone zur Deaktivierung des Katalysatormaterials kommen kann. Mögliche thermische Alterungsmechanismen sind:

- Versinterung der aktiven Komponente
- Kristallstrukturumwandlung des Washcoats von γ -Al₂O₃ zu α -Al₂O₃, wodurch eine Verringerung der inneren Oberfläche von 300 auf 50 m²/g resultiert
- Abdampfen der aktiven Komponente in die Gasphase, was z.B. beim Palladiumkatalysator ab 900 °C zu einem erheblichen Aktivitätsverlust führt

Um irreversible Schädigungen durch thermische Überbeanspruchung zu vermeiden, sollte die Reaktionstemperatur auf unter 1000 °C limitiert werden. Dies hat nebenbei noch den positiven Effekt, dass im Fall der katalytischen Oxidation ebenso die thermische NO_x Bildung vermieden wird. Allerdings ist durch die relativ niedrige Betriebstemperatur die Brennerleistungsdichte gering.

Die Starttemperatur ist abhängig vom Katalysator und vom jeweiligen Brennstoff. Während beim Platinkatalysator Wasserstoff schon bei Umgebungstemperatur reagiert, ist für Propan eine Vorheizung auf 250° C und für Methan wegen den höheren Bindungskräfte, eine Starttemperatur von 350 °C notwendig [6.2.2]. Durch die relativ schnelle Reaktionskinetik der Methan- und Wasserstoffoxidation beim Einsatz von Edelmetallkatalysatoren treten im Eintrittsbereich des Katalysators in Folge des hohen Eduktumsatzes Temperaturspitzen auf, die zur Katalysatordeaktivierung führen [6.2.3].

Maßnahmen, die zur Verringerung des Brennstoffumsatzes führen, sind eine gestufte Oxidationsmittelzufuhr oder eine externe Kühlung des thermisch hoch belasteten Brennereintrittsbereichs. Bei der Wärmeübertragung in Verbindung mit einem Hochtemperaturprozess allerdings, bei dem die Eduktverdampfung und –vorwärmung mittels der sensiblen Wärme des Abgas- und Produktgasstroms erfolgen könnte, würde die Wärmeauskopplung auf einem hohem Temperaturniveau eine Verschlechterung des exergetischen Wirkungsgrads zur Folge haben.

Flammenloser Oxidations Brenner (FLOX-Brenner):

Der FLOX-Brenner ist eine spezielle Art der Abgasrezirkulation. Der Betrieb ist erst oberhalb der Zündtemperatur (ab 800 °C) möglich und durch das Fehlen der Flammenstabilisierung kann die Brennraumeintrittsgeschwindigkeit um ein Vielfaches höher sein als bei der Freien Flamme. Eine einflussreiche Kennzahl für das Betriebsverhalten des FLOX-Brenners ist die relative Luftvorwärmung κ , die gemäß der Gleichung 6.1 durch das Verhältnis der Temperaturdifferenzen von Luftvorwärmung und Abgasabkühlung definiert ist:

$$\kappa = \frac{t_{L,aus} - t_{L,ein}}{t_{A,ein} - t_{A,aus}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Selbst für den Fall hoher relativer Luftvorwärmung von $\kappa = 0,65$ wird, bedingt durch die hohe Abgas-Luftvermischung $K_V = 4$, bei einer Reformierprozesstemperatur von 900°C die Flammentemperatur von über 2000 °C auf ungefähr 1300 °C abgesenkt. Dadurch bleibt selbst bei Verweilzeiten von bis zu 10 Sekunden im Brennraum die thermische NO_x-Bildung auf einem niedrigen Niveau von unter 10 ppm [6.2.4]. Die Abgasrezirkulation erfordert einen erhöhten baulichen Aufwand, der erst ab höheren Brennerleistungen realisiert wird. Des Weiteren kann beim Reformereinsatz die Abgaswärme noch anderweitig als für die Luftvorwärmung zur Wirkungsgradsteigerung des Gesamtprozesses beitragen.

Porenbrenner:

Bei einer freien Flamme hat die Reaktionszone eine Ausdehnung im mm-Bereich. Im Gegensatz dazu wird beim Verbrennungsprozess in einer Schaumkeramik die chemisch gebundene Energie des Brennstoffes in einer dreidimensionalen Reaktionszone, der Hohlraumstruktur des inerten Porenkörpers, in thermische Energie umgewandelt. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Größenordnung der Wärmeleitung im Vergleich zwischen Gasphase und Porenmaterial. Während bei der freien Flamme, wegen dem niedrigen Wärmeleitungskoeffizient nur in einem schmalen Bereich die eigentliche Zündtemperatur des Brenngases überschritten wird, kann durch die um bis zu Faktor 100 bessere Wärmeleitung im porösen Festkörper die Reaktionszone ausgedehnt werden. Im Vergleich zur freien Flamme wird insbesondere entgegen der Gasströmungsrichtung die Wärme bedeutend effektiver übertragen, wodurch sich das Gas über eine längere Wegstrecke im zündfähigen Bereich aufhält.

Außerdem bildet der Porenkörper infolge des ausgedehnten Reaktionsgebietes mit den sehr guten Wärmeleitungseigenschaften eine hohe inerte Masse und somit einen effizienten Energiespeicher. Resultierend aus diesen Eigenschaften besteht bei der Porenbrennertechnik im Unterschied zur Freien Flamme nicht das Problem, dass zu hohe Anströmgeschwindigkeiten des Brenngases ein Erlöschen der Flamme bewirken. Resultierend aus der hohen Flammenstabilität kann ein Porenbrenner im Falle eines vorgemischten gasförmigen Brennstoffes in einem Modulationsbereich von 1 bis 20 betrieben werden, wogegen ein konventioneller Erdgasbrenner einen maximalen Modulationsbereich von 1:3 erreicht [6.2.5]. Der hohe Modulationsbereich ermöglicht es, die Taktfrequenzen des Brennerbetriebs herabzusetzen und somit die An- und Abfahrverluste und die Schadstoffemissionen zu verringern.

Aus den oben dargestellten Eigenschaften resultieren hohe Anström- und Verbrennungsgeschwindigkeiten, die zu einer sehr kompakten Brennerabmessung führen. Bei der Kombination Porenbrenner mit Warmwasserwärmeaustauscher sind Flächenbelastungen von bis zu 3500 kW/m² im Vergleich zu 300 kW/m² bei konventionellen Heizungsburnern [6.2.5] möglich.

Da bei der reagierenden Gasströmung in der Porenstruktur die maximalen Turbulenzstrukturen durch die Porenabmessungen begrenzt werden, ist die Verbrennungsgeräuschentwicklung, die quadratisch mit der Amplitude der turbulenten Strömungsfluktuation zunimmt, sehr viel geringer als im Vergleich zur freien turbulenten Verbrennung bei identischen Strömungsquerschnitten.

Ein weiterer Vorteil der Porenbrennertechnik ist die verminderte thermische NO_x-Bildung. Im Gegensatz zur Freien Flamme werden, resultierend aus dem ausgedehnten Reaktionsgebiet, Temperaturspitzen vermieden. Es stellt sich ein näherungsweise homogenes Temperaturfeld mit geringeren Temperaturgradienten und niedrigeren Reaktionstemperaturen ein. Dadurch kann die thermische NO_x-Bildung vollkommen unterbunden werden.

Für die CO-Emissionen wirkt sich der ausgedehnte Reaktionsraum ebenfalls günstig aus, da durch die größere Reaktionsstrecke das Kohlenmonoxid eine höhere Verweilzeit in der Verbrennungszone hat, um zu CO₂ zu oxidieren.

In Abbildung 6.3 werden die CO- und NO_x-Emissionswerte eines Porenbrenner-Wärmeübertragerprototyps mit einer thermischen Leistung von 10 kW in einem Luftzahlenbereich von λ = 1,2 bis 1,6 mit aktuellen gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten der Haushaltsheiztechnik verglichen.

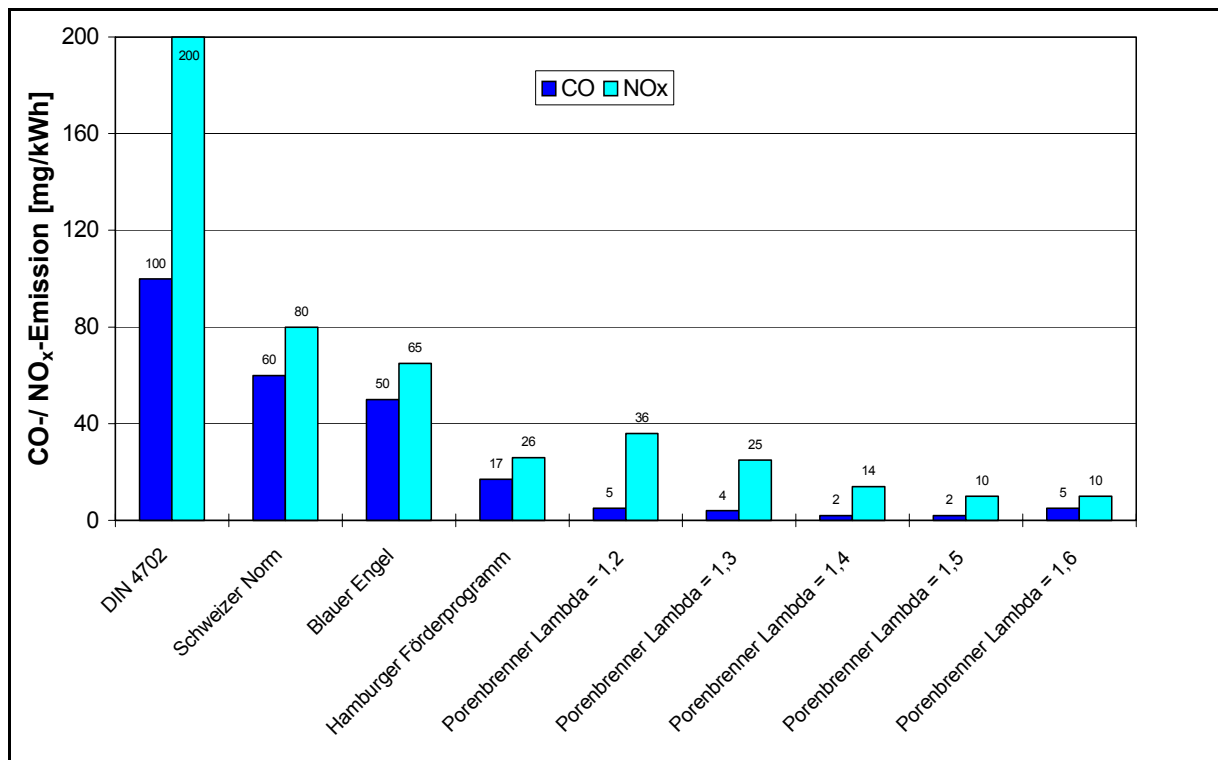


Abbildung 6.3: CO- und NO_x-Emissionen für ein Porenbrenner-Wärmeaustauschersystem im Vergleich zu den aktuellen Grenzwerten in der Hausheizungstechnik [6.2.6]

Aus den zu Beginn des Kapitels aufgeführten thermischen und mechanischen Anforderungen an den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ethanolampreformer resultiert der Einsatz eines Porenbrenners. Neben dem niedrigen Temperaturniveau ist ein weiterer Vorteil der hohe Modulationsbereich. Dieser ermöglicht ein sicheres Anfahrverhalten.

Außerdem kann dadurch der im Reformer erzeugte Wasserstoffvolumenstrom im Leistungsbereich von 0,3 bis 3,5 kW variiert werden. Das dreidimensionale Reaktionsvolumen und die guten Wärmetransporteigenschaften der Schaumstruktur ermöglichen im Betrieb eine höhere Flammenausbreitungsgeschwindigkeit. Daraus resultiert eine kompakte Bauform des Ringspaltreformers.

Außerdem wirkt sich die ausgedehnte Reaktionszone auch positiv auf den CO-Abbrand und die Oxidation des niederkalorischen Offgases der Brennstoffzelle bzw. der PSA-Anlage aus.

Entscheidung für die Brennstoff-/Oxidationsmittelzufuhr: Vorgemischter Brenner oder Diffusionsbrenner:

In Verbindung mit der Entwicklung eines Thermophotovoltaischen (TPV) Systems, bei der die effiziente Umwandlung der thermischen Strahlungsenergie in elektrische Energie mit Hilfe einer Photovoltaikzelle im Vordergrund steht, sind Brennerversuche am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE durchgeführt worden [6.2.7]. Da der Brenner die Emittierfläche auf eine Temperatur von bis zu 1200 °C erwärmen soll, handelt es sich ebenso wie beim Brenneinsatz in Verbindung mit der Reformierung um einen Hochtemperaturprozess. Die folgende Abbildung verdeutlicht den schematischen Aufbau des Wabenbrenners, der für den Thermo-Photo-Voltaik-Einsatz konzipiert worden ist. Die Leistung des Brenners ist im Bereich von 1 – 2 kW regelbar. Der Brennerwabenkörper besteht aus keramischem Werkstoff (Zirkonium-Oxid) mit einer Lochporosität von 400 cpsi (cells per square inch).

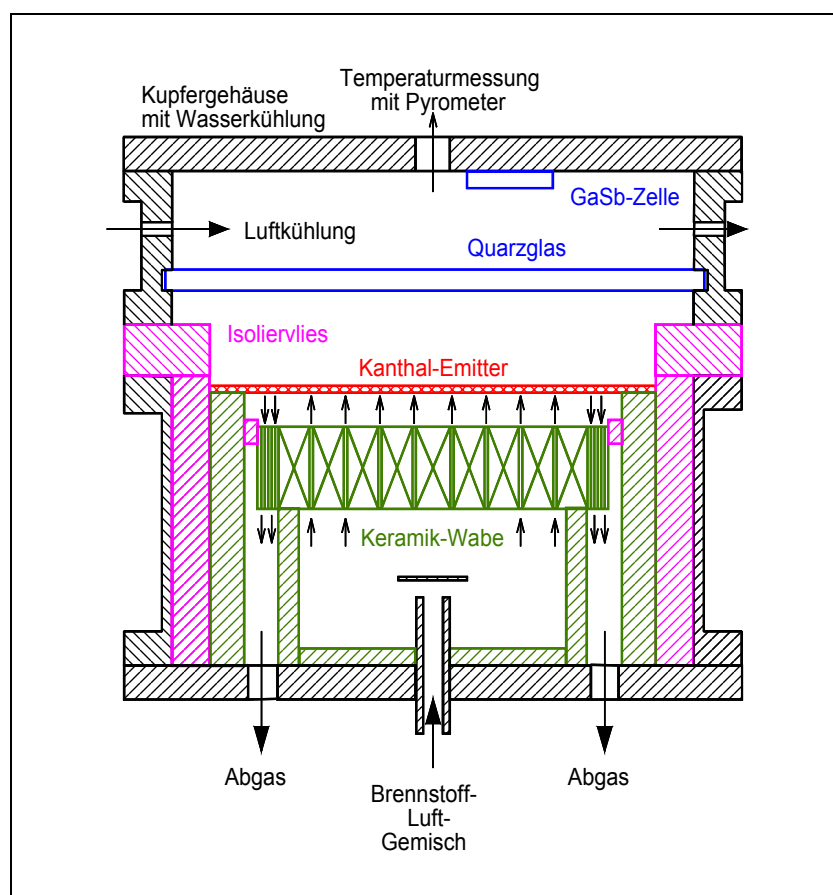


Abbildung 6.4: Wabenbrenner für die Anwendung in einem TPV-System [6.2.7]

Das Brennstoff/Luftgemisch strömt, wie in der Abbildung 6.4 dargestellt, von unten die Wabe an, und die glühende Wabenoberfläche strahlt gegen eine Kanthalscheibe. Zum Verringern der Wärmeverluste im Brennraum wird das Abgas im äußeren Bereich der Wabe umgelenkt, wo es den Wabenrandbereich aufwärmt. Dadurch gibt auch dort die Wabe Strahlungswärme an den Emitter ab. Tabelle 6.1 zeigt die wichtigsten Betriebsdaten des Strahlungsbrenners.

Tabelle 6.1: Kenndaten und Abgaskonzentrationen des Wabenbrenners [6.2.7]

Leistung [kW]	Luftzahl	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	CO [mg/kWh]	CH ₄ [mg/kWh]	NO [mg/kWh]	NO _x [mg/kWh]
1,0	1,3	3,70	11,45	180,88	147,66	27,69	46,71
1,5	1,3	2,90	12,00	283,55	119,76	34,34	57,94
2,0	1,3	2,80	12,05	245,54	119,26	44,72	75,45

Während des Versuchsbeginns oxidiert der Brennstoff auf der Oberfläche der Keramikwabe. Mit zunehmender Betriebsdauer erwärmt sich der Wabenkörper durch Wärmeleitung entgegen der Anströmrichtung, wodurch sich die Flammenfront von der Oberfläche in den eigentlichen Wabenkörper verlagert. Sobald die keramische Struktur durchgewärmt ist und in den Anströmraum strahlt, kommt es zum Zünden des vorgemischten Gasgemisches.

Das Rückzünden in einem vorgemischten Brenner kann durch folgende Maßnahmen vermieden werden:

- Erhöhung der Luftzahl
- Kühlen des Anströmbereichs durch separates Kühlmedium
- Abgasrezirkulation
- Gestufte Verbrennung

Bei dem in Kapitel 2.2 vorgestellten Methanreformer (Abb. 2.6) wird zur Beheizung der Reformerwabe ein Strahlungsbrenner eingesetzt, wobei keramische Lochplatten außen hexaederförmig um die Reformierungszone angeordnet sind. Dieser Strahlungsbrenner erreicht im Brennerbetrieb Mindestleistungsdichten von 10 W/cm² [6.2.8]. Das Luft/Brennstoffgemisch wird vorgemischt von außen über einen Ringspalt den Lochplatten zugeführt. Problematisch erweist sich dabei der Betrieb nach einer gewissen Aufheizphase bei einer Luftzahl im Bereich von $\lambda = 1,0 - 1,2$.

Das Brennstoff/Luftgemisch zündet schon im Anströmbereich im Ringspalt, bevor es die keramischen Lochplatten erreicht. Damit ein stabiler Brennerbetrieb möglich ist und ein Rückzünden des anströmenden Brennstoff/Luftgemisches vermieden wird, muss der Brenner stark überstöchiometrisch mit Luftzahlen im Bereich von $\lambda = 1,5 - 1,8$ betrieben werden, wodurch die Abgaswärmeverluste bedeutend ansteigen. Basierend auf den oben aufgeführten experimentellen Erkenntnissen ist für den Ethanolreformer ein nicht vorgemischtes Brennerkonzept gewählt worden.

6.3 Physikalische Eigenschaften des SiC-Porenkörpers (LigaFill)

Die Herstellung offenporiger Schaumkeramiken erfolgt in Anlehnung an das Schwarzwälder Verfahren [6.3.1], einem Retikulierprozess. Bei diesem Verfahren wird ein als Negativ fungierender Polyurethanschaum in einer SiC-Suspension getränkt, getrocknet und das PU-Schaummaterial thermisch ausgebrannt. Eine anschließende thermische Behandlung bei 2000 °C führt zu einer Versinterung der Suspensionspartikel und somit zu der eigentlichen Keramikschaumstruktur, die vollständig aus SiC besteht.

Um eine Erhöhung der mechanischen Festigkeitskennwerte der Schaumkeramik zu erzielen, werden die tetraederförmigen Hohlstege mit Silizium aufgefüllt. Bei diesen LigaFill-Schäumen (Fraunhofer Institut IKTS, Dresden) erhöht sich die Bruchfestigkeit gegenüber herkömmlichen Schaumkeramiken von ca. 5 auf 300 Newton [6.3.2]. Der erhöhte Anteil an Silizium begrenzt die Hochtemperaturstabilität auf 1400 °C. Durch das Füllen der Hohlstege steigt allerdings gleichzeitig die Dichte des Keramikschams und somit seine Wärmekapazität, was sich in einer höheren thermischen Trägheit während der Aufheizvorgänge bemerkbar macht. Beim Einsatz im Verbrennungsprozess reagiert oberhalb von 400 °C der oberflächennahe Kohlenstoff des SiC zu Kohlenmonoxid bei gleichzeitiger Massenreduktion. Dies führt zur Bildung einer Mikroporosität. Beim Füllen der SiC-Stege werden diese Mikroporen teilweise mit aufgefüllt, was zu einer geringeren inneren Oberfläche und gleichzeitig zu einer höheren Oxidationsstabilität führt.

Im Temperaturbereich von 600 bis 1500 °C bildet sich aus dem Silizium eine Passivschicht aus SiO₂, die sehr beständig gegen oxidative Atmosphäre ist bis ca. 1500 °C [6.3.3]. Ab 1600 °C bildet sich vornehmlich SiO, wodurch der maximale Temperaturbereich eingrenzt wird. Auf Grund der hohen thermischen Leitfähigkeit und des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten besitzt die SiC-Schaumkeramik eine gute Temperaturwechselbeständigkeit. Weitere wichtige Eigenschaften der Schaumkeramik sind:

- Thermoschockbeständigkeit
- Stabilität unter oxidierender Atmosphäre
- Thermische Beständigkeit

Materialkennwerte von Siliziumcarbid-Schaumkeramiken sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Kennwerte von SiC-Keramikschäumen [6.3.4 und 6.3.5]

Innere Oberfläche	10 ppi 100 ppi	5 70	cm ² /cm ³ cm ² /cm ³
Spezifische Oberfläche		1 – 60	cm ² /g
Keramikdichte		2,6	g/cm ³
Dichte des Keramikschams (LigaFill)		0,2 – 0,3	g/cm ³
Zellgröße	10 ppi 100 ppi	1,5 – 4 0,3 – 1	Mm mm
Max. Temperatur unter oxidierender Atmosphäre (LigaFill)		1400	°C
Temperaturwechselbeständigkeit harter Schock R1 ($\sigma/E \cdot \alpha$)		230	K
Gesamtemissionsgrad	2000 K	0,9	
Thermische Ausdehnungskoeffizient	20 – 1000 °C	4,5 – 4,8 · 10 ⁶	1/K
Spezifische Wärmekapazität		0,7 – 0,8	J/(kg·K)
Thermische Leitfähigkeit	20 °C 1000 °C	80 – 150 20 – 50	W/(m·K) W/(m·K)

Für die Verbrennungsreaktion und die Wärmeübertragungsmechanismen ist die Wärmeleitung der Festkörperstruktur ein wichtiges Kriterium. Abbildung 6.5 zeigt die Wärmeleitungsverläufe verschiedener keramischer Oxide in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur.

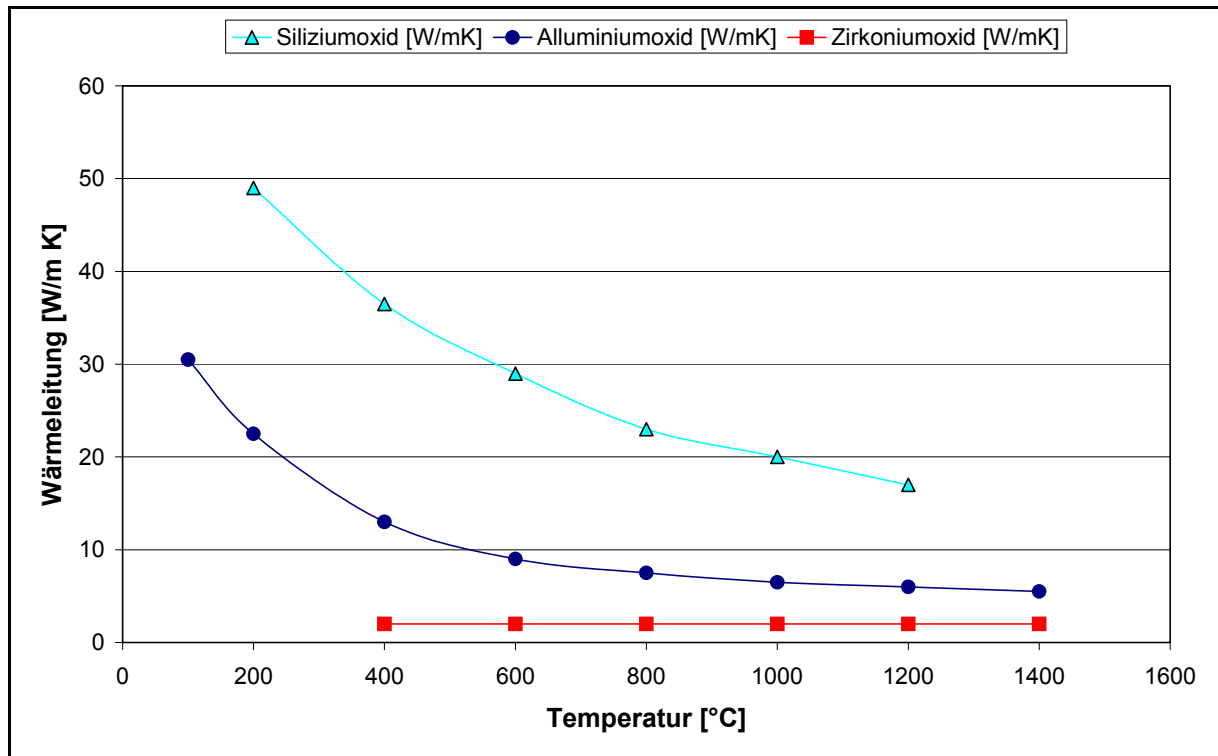


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von keramischen Werkstoffen [6.3.6; 6.3.7; 6.3.8]

Es ist deutlich die bessere Wärmeleitungseigenschaft des Siliziumcarbids über den gesamten Temperaturbereich zu erkennen. Im Vergleich zum Aluminiumoxid ist die Wärmeleitung, im für den Brenneinsatz interessanten Temperaturbereich von 800 – 1200 °C, um das 2,5-fache höher.

In der folgenden Abbildung 6.6 ist der aus SiSiC (LigaFill) bestehende Schaumkeramikkörper, der für den Verbrennungsprozess eingesetzt wird, dargestellt. Die poröse Matrix besitzt eine Zelldichte von 30 ppi (pores per inch =: Anzahl der Zellen auf einer linearen Abmessung). Die Zellabmessungen liegen im Bereich von ungefähr 0,6 – 2 mm. Die Stegdicke variiert im Bereich von 0,1 bis 0,3 mm. Auf Grund der Gravitationseinwirkung während des Herstellungsprozesses entsteht eine anisotrope Zellstruktur. Die Makroporosität der Schaumstruktur beträgt ca. 90 %. Die Abmessungen des Porenschaumkörpers sowie weitere charakteristische Kenndaten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 6.3: Kenndaten des Porenkörpers

	Kennwerte	Einheit
Außendurchmesser	74	mm
Innendurchmesser	28	mm
Höhe	90	mm
Volumen	0,332	l
Gewicht	117,5	g
Lochkreisdurchmesser	37,5	mm
Bohrungsdurchmesser	4	mm



Abbildung 6.6: Porenmatrix aus SiSiC für den Brenner des Ethanolreformers

6.4 Erläuterungen zum Aufbau des Porenbrenners

Im folgenden Unterkapitel wird der schematische Aufbau des Porenbrenners erläutert. Die Funktionsweise beruht auf einem nicht vorgemischten Brennerkonzept. Dabei werden Brennstoff und Luft dem Brennraum separat zugeführt. Abbildung 6.7 zeigt das Brennergehäuse einschließlich des Porenkörpers und der Edukt- und Abgasführung. Die konstruktive Ausführung des gesamten Dampfreformers mit integriertem Porenbrenner wird im Kapitel 7.4 dargestellt und erläutert.

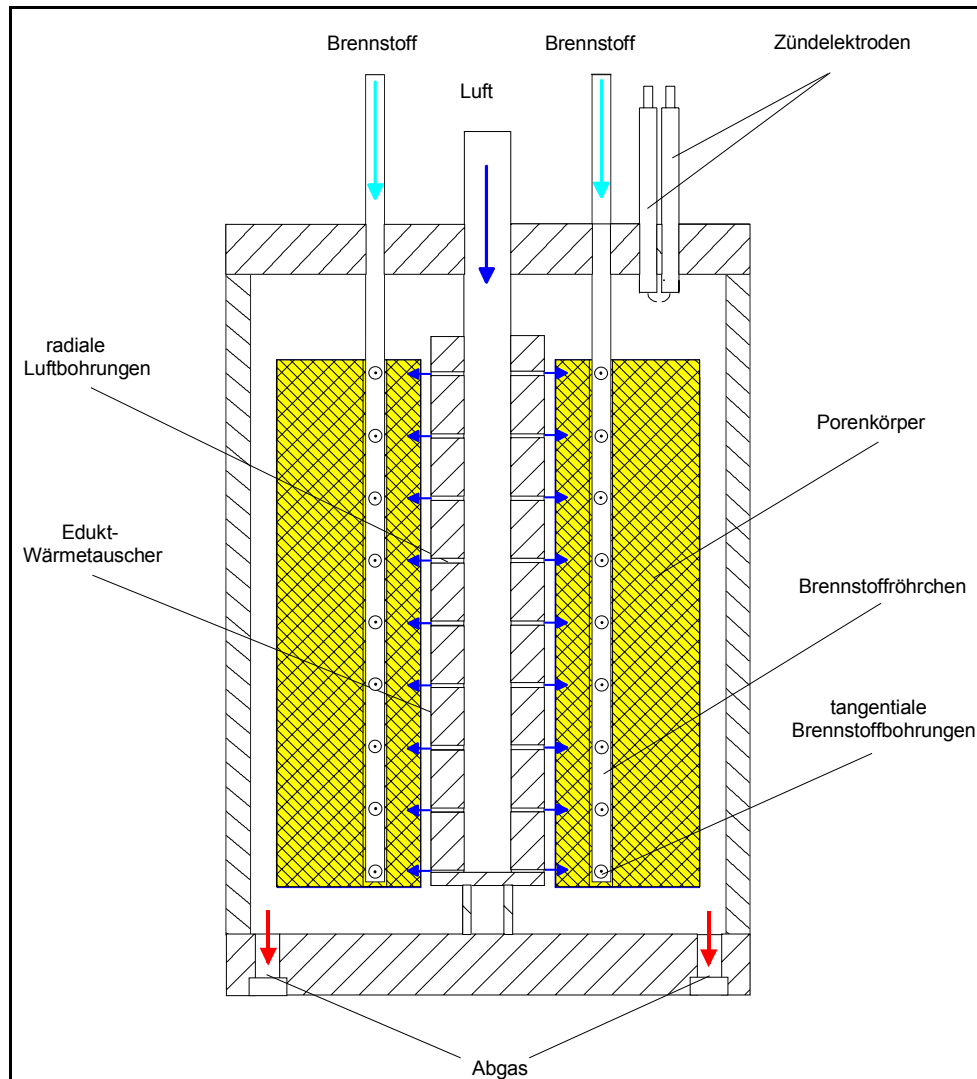


Abbildung 6.7: Aufbau des Porenbrenners

Brennstoff und Oxidationsmittel strömen getrennt von oben in den Brennraum ein. Dabei gelangt die Luft über ein zentral angeordnetes Rohr in den Hohlzylinder des Wärmeaustauschers und strömt radial über 48 Bohrungen (\varnothing 0,5 mm), die sich auf sechs vertikale Achsen aufteilen, im Abstand von 10 mm in die Porenmatrix ein.

Der Brennstoff wird über 8 Kapillarröhrchen, die in einem Lochkreisdurchmesser von 37,5 mm symmetrisch zueinander angeordnet sind, in den Brenner geleitet. Durch die Austrittsbohrungen (\varnothing 0,5

mm) strömt das Brenngas tangential in den Porenkörper ein. Pro Brennstoffröhrchen sind 16 Bohrungen in 8 Ebenen angeordnet, wobei die beiden Bohrungen pro Ebene im 180° Winkel zueinander angeordnet sind. Im Porenkörper findet unter einer Strahlaufweitung von ca. 19° (Freistrah) eine Vermischung des Brennstoffs mit der Luft statt. Im Brennerboden sind 8 achsensymmetrische Bohrungen positioniert, über die das Abgas aus dem Brennraum ausströmt. Danach wird das Abgas in einer Ringnut zusammengeführt und verlässt den Brenner über zwei Rohre.

Bei einer thermischen Brennerleistung von 3,45 kW (100% Lastfall) ergibt sich für Wasserstoff als Brenngas eine Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s in den Kapillarröhrchen und an den radialen Austrittsbohrungen, wo der Brennstoff in den Brennraum einströmt. Die Luft dagegen durchströmt bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,2$ das zentral angeordnete Rohr mit einer Geschwindigkeit von 35 m/s und erreicht in den Austrittsbohrungen eine Geschwindigkeit von 185 m/s.

Beim Durchströmen der zentralen Luftzufuhr wird das Medium bis zum Eintritt in den Brennraum auf eine Temperatur von ca. 220°C erwärmt. Beim radialen Durchströmen der SiSiC-Schaumkeramik wird, bedingt durch die gute Wärmeleitung des Stegmaterials entgegen der Strömungsrichtung, die Luft konvektiv weiter vorgewärmt, bis beim Lochkreisdurchmesser von 37,5 mm eine Vermischung der Luft mit dem Brennstoff stattfindet und sich in diesem Bereich die Hauptreaktionszone einstellt. Der Wasserstoff wird beim Durchströmen der Kapillarröhrchen auf eine Temperatur von 800°C vorgewärmt.

Anfahrprozess des Porenbrenners:

Im Brennraumdeckel sind 2 Standardzündelektroden positioniert, die von einem elektronischen Zündtransformator (Danfoss; Typ EBI) mit einer Sekundärspannung von 15 kV versorgt werden. Um beim Startvorgang niedrige Abgasemissionen zu erreichen, wird der Brenner generell mit einem Wasserstoffvolumenstrom von 1,0 l/min und einem Luftvolumenstrom entsprechend $\lambda=1,2$ beaufschlagt. Der Zündvorgang erstreckt sich über ein Zeitintervall von 1 bis 2 Minuten und dauert so lange an, bis der Porenkörper eine Temperatur von über 180°C erreicht hat. Danach findet während des weiteren Anfahrvorgangs eine kontinuierliche Verbrennungsreaktion des Wasserstoffs statt, ohne dass ein weiterer Zündvorgang notwendig ist. Die Brennerleistung kann dann in Leistungsschritten von 1kW/min gesteigert werden.

Die folgende Abbildung 6.8 zeigt einen Startvorgang mit der Vorgabe, die Katalysatorschüttung in dem Ringspaltrohr schnellstmöglich aufzuwärmen. Dazu wird der Brenner zu Beginn mit einer thermischen Leistung des Wasserstoffstroms von 3,45 kW gezündet. Bei Temperaturen im Bereich von 1100 bis 1200°C an den Brennstoffröhrchen wird die Brennerleistung gedrosselt, damit ein Verzünden der Kapillarröhrchen vermieden wird. Nach 8 Minuten wird die Brennerleistung bereits von 3,45 auf 2,58 kW verringert. Die Abgasemissionen werden durch die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit von 1780 auf 71 [$\text{mg}_{\text{H}_2}/\text{kWh}$] reduziert. Da während des Anfahrvorgangs die Temperatur auf der Außenfläche des Porenkörpers auf einem relativ niedrigen Niveau liegt und dadurch der auf die Reformierzone übertragene Strahlungsanteil des Wärmestroms gering ist, kann durch eine Erhöhung der Luftzahl der konvektiv übertragene Wärmestrom erhöht werden. Außerdem wird ein höherer Umsatz des Brennstoffs bei der Oxidationsreaktion erreicht. Aus diesem Grund wird während des Startvorgangs die Luftzahl auf einen Wert von 1,6 eingestellt.

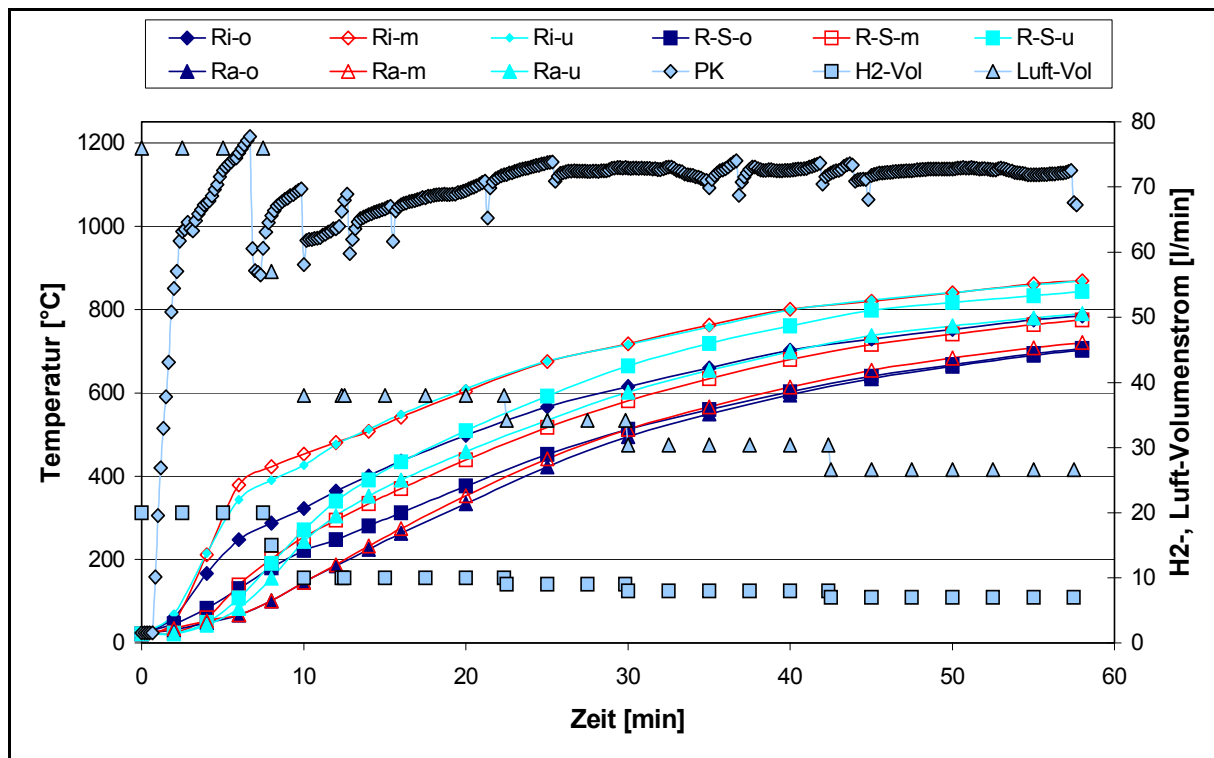


Abbildung 6.8: Temperaturverlauf während der Anfahrphase des Brenners

Nach 40 Minuten wird im oberen Bereich der Katalysatorschüttung eine Temperatur von 600 °C erreicht, so dass danach mit dem Reformieren des Bioethanols begonnen werden kann. Innerhalb einer Zeitspanne von 60 Minuten steigt die Temperatur auf 700 °C.

Während der Brennerversuchsreihen ist der Porenbrenner in einem Leistungsbereich von 200 bis 4300 Watt variiert worden, dies entspricht einem Leistungsmodulationsbereich von 18:1.

Die Analyse des Wasserstoffgehaltes im Rauchgas erfolgt mit einem Wärmeleitdetektor. Der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehalt wird mit einem NDIR-Spektrometer detektiert. Für die Stickoxidsmessung wird ein Zirkoniumoxid eingesetzt. Bei der Anordnung des Stickoxidsensors ist darauf zu achten, dass der Sensor vor dem Gaskühler angeordnet ist, da NO_2 wasserlöslich ist und somit eine Positionierung nach dem Kondensator eine Verringerung des tatsächlichen NO_x -Gehaltes im Abgas bewirken würde. In der Abbildung 6.9 ist die Anordnung der Brennerteststandkomponenten schematisch dargestellt.

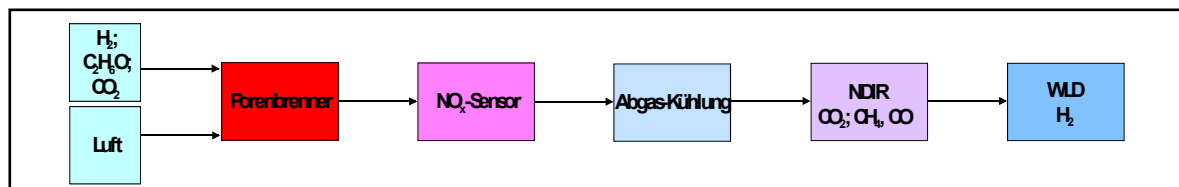


Abbildung 6.9: Schematisch Anordnung der Teststandkomponenten für die Porenbrennerversuche

In der Tabelle 6.4 sind die charakteristischen Merkmale der bei den Brennerversuchen eingesetzten Analysegeräte aufgeführt.

Tabelle 6.4: Mess- und Toleranzbereiche der verwendeten Analyseeinheiten

Funktionseinheit	Gaskomponente	Messbereich	Toleranz	Bezeichnung	Firma
NDIR-Spektrometer	CO	MB: 0 – 0,1 Vol.-%	+/- 1%	URAS 10 E	ABB
	CO; CH ₄ ; CO ₂	MB: 0 – 4 Vol.-%			
Wärmeleitdetektor	H ₂	MB: 0 – 0,3 Vol.-%	+/- 1%	Caldos 17	ABB
	H ₂	MB: 0 – 10 Vol.-%			
Thermomagnetischer-Sensor	O ₂	MB: 0 – 25 Vol.-%	+/- 1%	Magnos 14	ABB
NO _x -Sensor	NO _x	MB: 0 – 0,5 Vol.-%	+/- 3%	Mexa-120 NO _x	Horiba

Im anschließenden Kapitel werden die Versuchsergebnisse des Verbrennungsprozesses in der Schaumkeramik mit unterschiedlichen Brennstoffen dargestellt. Für die Auswertung der Konzentrationsdaten der Gasanalyse wird zur Bestimmung der Schadstoffemissionen folgende Bilanzierung der Brennerstoffströme herangezogen.

$$\begin{aligned} & \dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{H_2} + \lambda \cdot \left(3 \cdot \dot{n}_{C_2H_6O} + 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2O} \right) (O_2 + 3,76 \cdot N_2) \\ & = (\xi_{CO} + \xi_{CO_2} + \xi_{H_2} + \xi_{H_2O, fe.} + \xi_{O_2} + \xi_{N_2}) \cdot \dot{n}_{Gas, tr.} + \dot{n}_{Kond.} \end{aligned} \quad (Gl. 6.1)$$

Dabei werden die Gaskomponenten CO, CO₂, H₂ und O₂ von dem NDIR-Spektrometer und dem WLD direkt angezeigt. Die Restfeuchte im trockenen Produktgasstrom $\xi_{H_2O, fe.}$ kann durch die Gastemperatur am Kondensatoraustritt bestimmt werden. Der Stickstoffanteil im trockenen Produktgas wird direkt aus der Differenz mit den Gasanalysewerten berechnet;

$$\dot{n}_{N_2} = 1 - (\xi_{CO} + \xi_{CO_2} + \xi_{H_2} + \xi_{O_2}) \quad (Gl. 6.2)$$

und der trockene Gasvolumenstrom kann, da Stickstoff bei der Oxidationreaktion inert ist, in Abhängigkeit vom Stickstoffstrom des Edukts bestimmt werden.

$$\dot{n}_{Gas, tr.} = [(1 + \xi_{H_2O}) \cdot \xi_{N_2}]^{-1} \cdot \dot{n}_{N_2, e} \quad (Gl. 6.3)$$

6.5 Darstellung der Porenbrennerversuchsergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Porenbrennerversuche dargestellt. Damit eine exakte Interpretation der während der Brennerversuche auftretenden physikalischen Abläufe möglich ist, werden die Temperaturen auf der Oberfläche des Stegmaterials der Schaumkeramik und die Temperaturen der Gasphase in der keramischen Porenmatrix verifiziert. Aus Gründen der Zugänglichkeit bzw. um sicheren Kontakt zwischen Thermoelementspitze und Porensteg zu garantieren, ist die Erfassung der Temperaturdifferenz zwischen Festkörper und Gasphase nur im äußeren Randbereich des Porenkörpers möglich. Zur Positionierung der Thermoelemente in der Gasphase ist der Keramikkörper mit horizontalen Bohrungen versehen worden, damit in Abhängigkeit vom Radius die Temperatur aufgezeichnet werden kann.

Die Abbildung 6.10 zeigt die 3 mm Bohrungen in der Porenmatrix, um die Temperaturen im Inneren des Porenkörpers zu messen. Dadurch können die Gas- und Stegtemperaturen in Abhängigkeit vom Radius ermittelt werden. Außerdem wird die Position der einzelnen Thermoelemente während der Brennnversuche dargestellt.

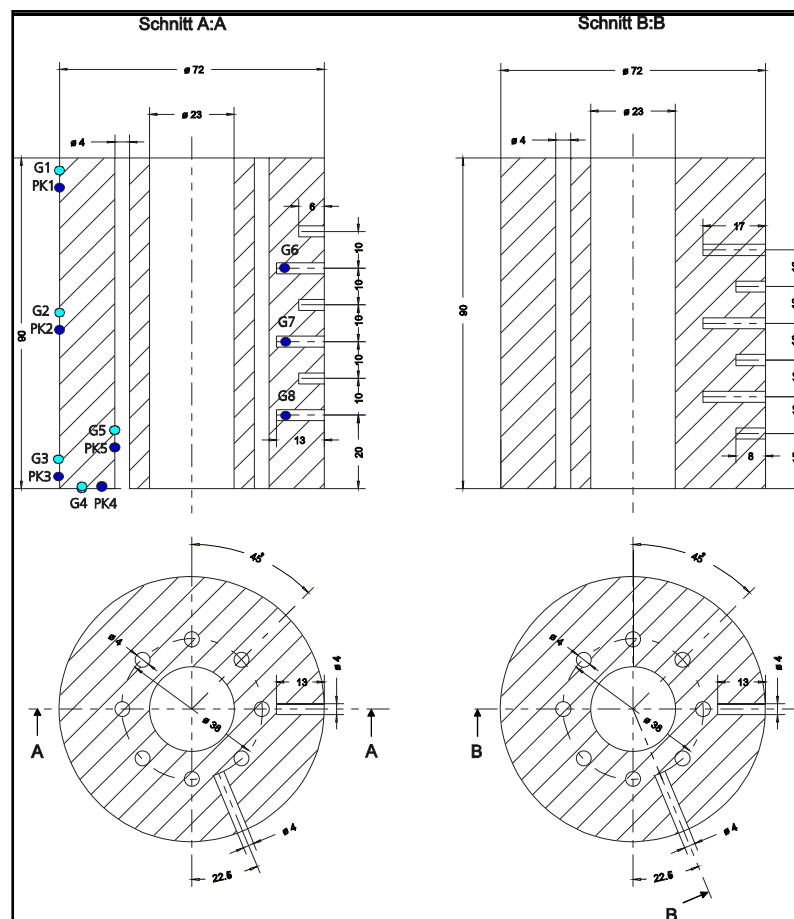


Abbildung 6.10: Bohrungen in der Porenkörpermatrix zur Temperaturerfassung

Wasserstoffabbbrand im Porenkörper

Bei der Versuchsreihe POBR 14-16, deren Ergebnisse in Abbildung 6.11 dargestellt sind, ist im Leerlaufbetrieb bei unterschiedlichen Luftzahlen der Wasserstoffeingangsstrom variiert worden. Deutlich ist eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes im Brennerabgasstrom mit zunehmender Luftzahl zu erkennen. Normalerweise sollte man annehmen, dass sich der Wasserstoffgehalt reziprok zur Luftzahl verhält, da ein erhöhter Sauerstoffanteil mit dem Restwasserstoff weiterreagiert.

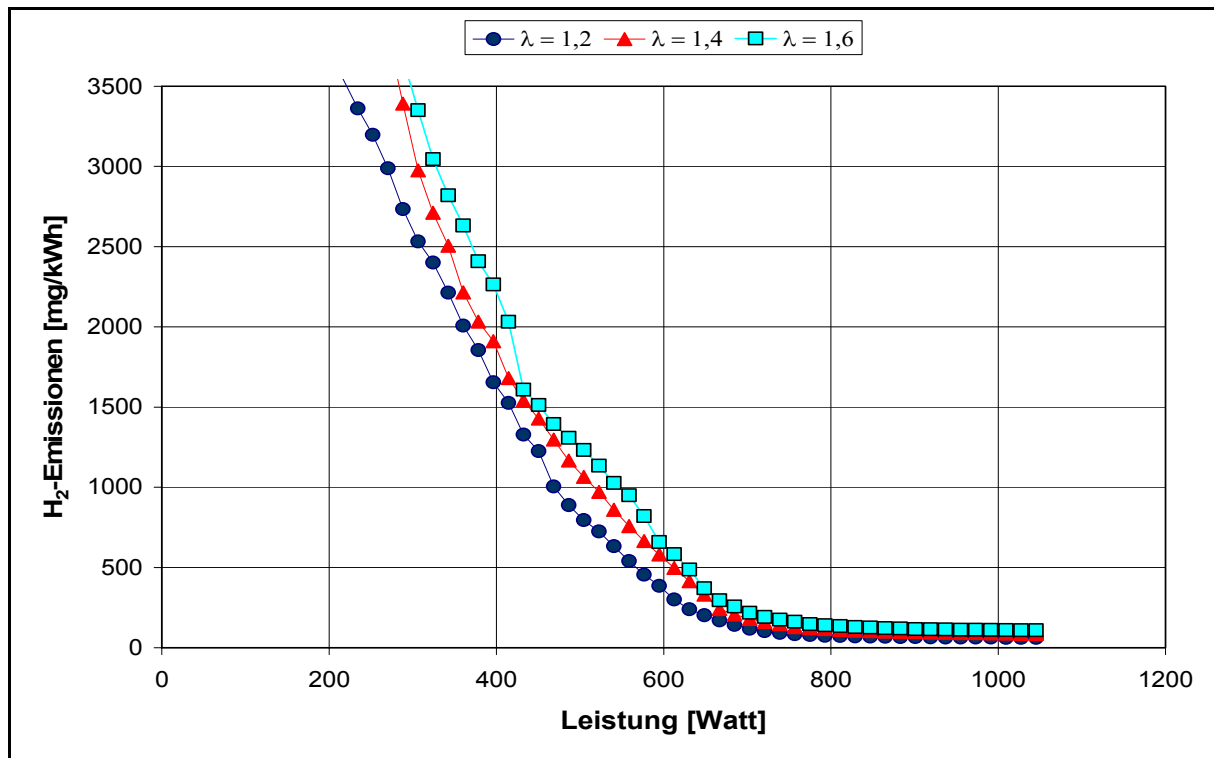


Abbildung 6.11: Wasserstoffgehalt im Brennerabgas in Abhängigkeit von der Leistung und der Luftzahl

Eine Erklärung für dieses widersprüchliche Verhalten liefert der Temperaturverlauf bei den verschiedenen Luftzahlen.

In der Abbildung 6.12 wird als Referenzwert für die Temperatur in der Porenkörpermatrix die Gastemperatur an der Innenbohrung des Porenkörpers dargestellt, die bei dieser Messreihe gleichzeitig der höchsten im Porenkörper gemessenen Temperatur entspricht.

Der erhöhte Luftüberschuss bei hohen Luftzahlen führt zu einer Absenkung der Temperatur in der Verbrennungszone, was sich nachteilig auf die Verbrennungsgeschwindigkeit auswirkt. Insbesondere im Bereich kleiner Leistungen (200 – 700 W), bei denen die Temperaturen im Porenkörper relativ niedrig ist ($T_{PK} < 800^{\circ}\text{C}$), ist der Einfluss der Luftzahl auf den Restwasserstoffgehalt signifikant. So steigt bei einer Leistung von 600 W der Wasserstoffgehalt von 390 bei $\lambda = 1,2$ auf 660 mg/kWh bei $\lambda = 1,6$ an. Bei höheren Leistungen ($P = 800 - 1000 \text{ W}$) ist das Temperaturniveau in der Reaktionszone relativ hoch. Dadurch wird der Restwasserstoffgehalt nicht mehr hauptsächlich durch die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, sondern die Vermischung der Eduktströme wirkt limitierend auf den Reaktionsablauf. Deshalb wird bei hohen Temperaturen die Differenz beim Restwasserstoffgehalt im Abgas nicht mehr so deutlich durch die Luftzahl beeinflusst.

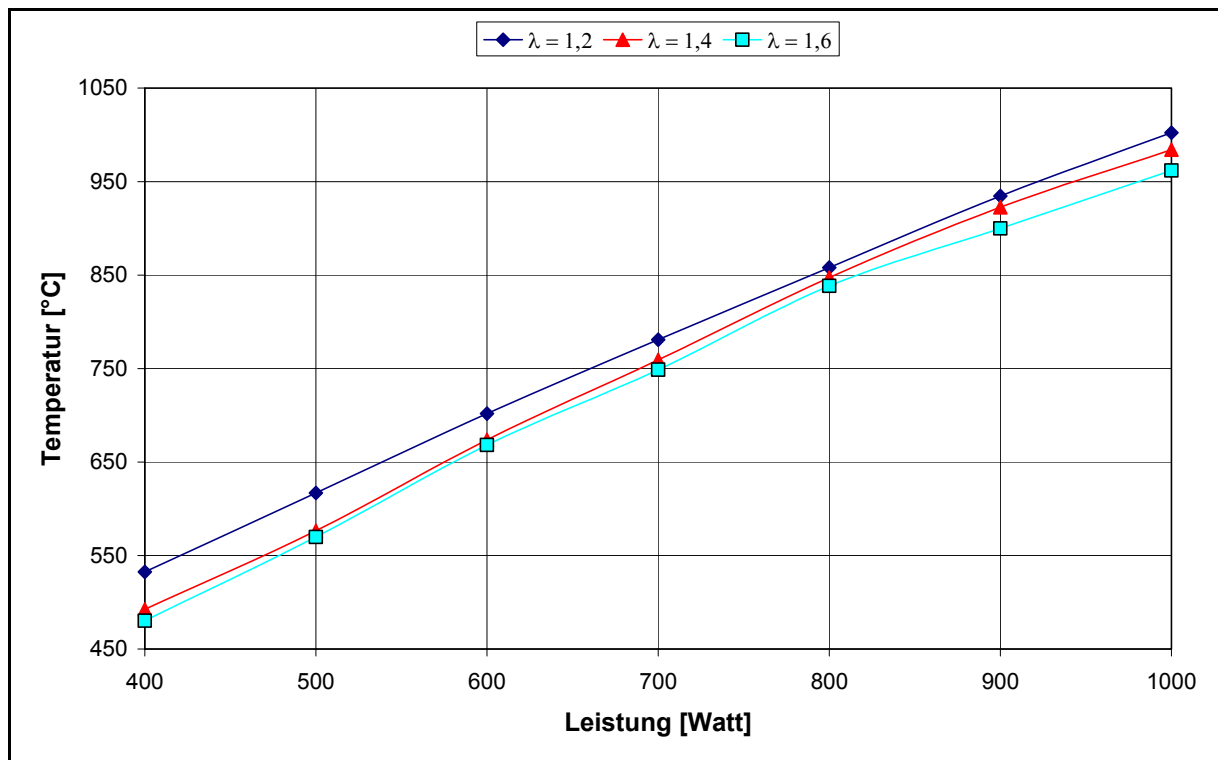


Abbildung 6.12: Maximal gemessene Temperatur in der Porenmatrix bei den Messreihen POBR 14-16

Da bei der Dampfreformierung die Temperaturen im Porenkörper bei jeder Leistungsstufe über 800 °C liegen, wird bei den weiteren Versuchsreihen eine Luftzahl von 1,2 gewählt. Durch den geringen Luftüberschuss im Brennereduktstrom werden die Verluste des Abgasstroms minimiert.

Die Restwasserstoffkonzentration im Brennerabgas bei verschiedenen Brennerleistungen zeigt die Abbildung 6.13. Bei dieser Versuchsreihe ist der Brenner gezündet worden und bei konstanter Brennstoffzufuhr die Porenkörpertemperatur in Abhängigkeit von der Betriebsdauer gesteigert worden. Die Referenztemperatur für die verschiedenen Messreihen ist die Stegtemperatur des Porenkörpers (PK6) in direkter Nähe der Wasserstoffbohrung. Bei den einzelnen Messreihenverläufen wird deutlich, dass der Wasserstoffgehalt im Abgas von der Temperatur abhängig ist. Mit zunehmender Temperatur verringert sich der Wasserstoffgehalt im Abgas. Beim direkten Vergleich der verschiedenen Messreihen wird allerdings auch deutlich, dass die Verweilzeit im Porenkörper einen starken Einfluss auf den Wasserstoffabbrand hat. Während bei einer Brennerleistung von 1,65 kW der Wasserstoffgehalt schon ab einer Temperatur von 890 °C unter 100 mgH₂/kWh absinkt, wird dieser Wert bei der maximalen Leistung von 3,92 kW erst bei einer Temperatur von über 1200 °C unterschritten.

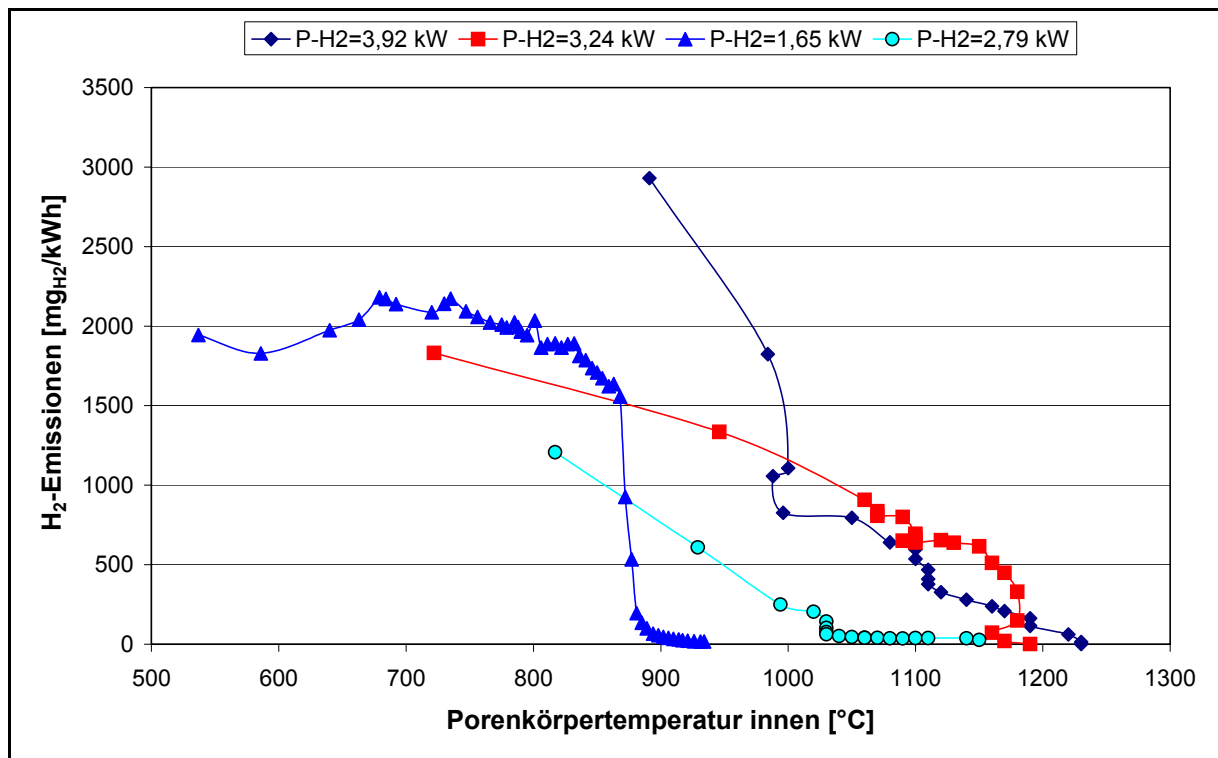


Abbildung 6.13: Wasserstoffgehalt im Brennerabgas in Abhängigkeit von der Porenkörpertemperatur im Leerlaufbetrieb; Luftzahl $\lambda=1,2$

Der Wasserstoffabbbrand bei der Dampfreformierung ist vergleichbar mit dem Leerlaufbetrieb. Um ein zu starkes Verzundern der Brennstoffröhrchen zu vermeiden, ist im Leerlaufbetrieb die Aufheizphase bei hohen Leistungen zeitlich begrenzt. Deshalb wird im äußeren Randbereich des Porenkörpers nicht das Temperaturniveau erreicht, welches bei vergleichbaren Brennerleistungen während des Reformierbetriebs erreicht wird. Ausgenommen davon ist der untere Bereich des Porenkörpers. Dort sinkt während des Reformierbetriebs auf Grund der Wärmeabgabe an den Spiralrohrwärmeaustauscher im Reaktorboden die Temperatur unter das Niveau des Leerlaufbetriebs. Die folgende Tabelle 6.5 verdeutlicht die Temperaturen des Porenkörpers bei zwei verschiedenen Leistungsstufen während des Reformier- und während des Leerlaufbetriebs.

Tabelle 6.5: Temperatur der Schaumkeramik bei verschiedenen Betriebszuständen und Brennerleistungen

Betrieb	Brennerleistung [kW]	Temperaturen [°C]			
		PK außen oben	PK außen mitte	PK außen unten	PK innen unten
Leerlauf	3,24	803	974	951	1190
Reformieren	3,20	874	1023	923	1212
Leerlauf	2,79	801	944	912	1150
Reformieren	2,75	830	980	882	1176

Der Wasserstoffabbbrand bei verschiedenen S/C-Verhältnissen ist in der Abbildung 6.14 dargestellt. Als Parameter dient die thermische Leistung des Reformierproduktgasstroms. Beim Kurvenverlauf der drei S/C-Verhältnisse wird deutlich, dass mit steigender Reformierleistung der Wasserstoffgehalt im Brennerabgas nicht zunimmt.

Eine volumetrische Auslastung des Porenkörpers findet in dem getesteten Brennerleistungsbereich noch nicht statt. Die maximale volumenbezogene Leistung wird beim nicht vorgemischten Brennerbetrieb mit Wasserstoff als Brennstoff bei $S/C=4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$ erreicht und liegt dort im Bereich von $12,3 \text{ W/cm}^3$. Dies entspricht einer flächenbezogenen Leistung von $20,5 \text{ W/cm}^2$. Die im Vergleich zu den beiden anderen Eduktmischungsverhältnissen erhöhten Werte bei $S/C=2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$ sind auf die niedrigeren Temperaturen im Porenkörper zurückzuführen.

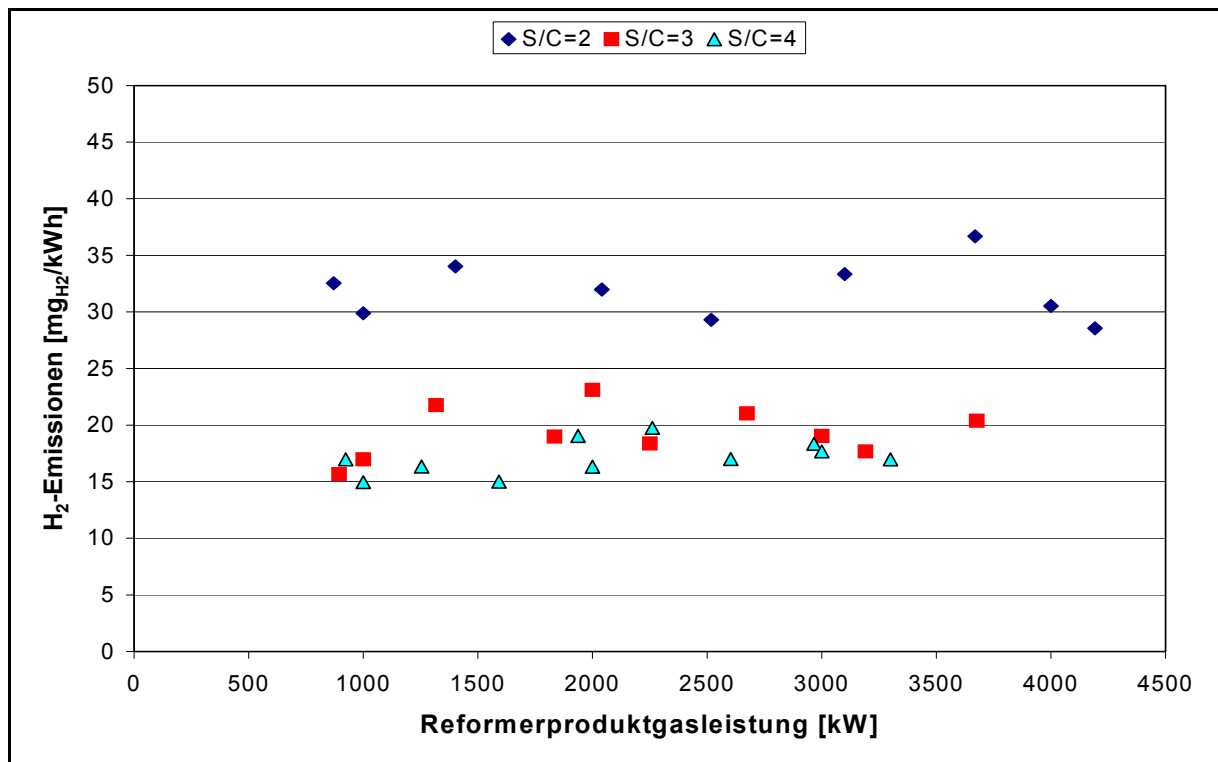


Abbildung 6.14: Wasserstoffgehalt im Brennerabgas in Abhängigkeit der Reformerproductgasleistung bei verschiedenen S/C Verhältnissen; Luftzahl $\lambda=1,2$

Um bei den Brennerversuchen den Einfluss von Offgas aus der Druckwechseladsorptionsanlage zu simulieren, ist der Porenbrenner mit einem Gasgemisch beaufschlagt worden, das aus Wasserstoff und Kohlendioxid im Mischungsverhältnis von 1:1 besteht. Während der Versuche ist bei der Leistungsveränderung von 2,0 und 3,45 kW die Porenbrennertemperatur im Bereich von 65 bis 80 °C abgesunken. Die Wasserstoffemissionen im Abgas variieren bei dieser Betriebsweise im Bereich von 34 bis 52 mg/kWh.

Kohlenmonoxidabbbrand bei der Ethanolverbrennung

Da die Druckwechseladsorptionsanlage mit einem maximalen Wirkungsgrad von 70,2 % arbeitet, muss, damit der PEM-Brennstoffzelle ein Wasserstoffmolenstrom von 29,8 mol/h mit einer thermischen Leistung von 2 kW geliefert wird, der Wasserstoffeingangstrom in die PSA 42,4 mol/h betragen. Dies entspricht einer thermischen Leistung von 2,86 kW.

Somit würde beim Regenerieren des Adsorbens ein Wasserstoffmolenstrom von 12,6 mol/h ($= 0,85 \text{ kW}_{\text{th}}$) freigesetzt, der für den Porenbrenner genutzt werden kann. Abhängig vom anlagentechnischen Aufwand kann das Edukt durch die Brennerabgaswärme und die sensible Wärme des Reformierproduktgasstroms vorgewärmt werden, so dass die Leistung des Wasserstoffmolenstroms ausreichen würde, um bei der Nutzung im Brenner die Energie für die Reformierreaktion bereitzustellen. Sofern die wärmetechnische Verschaltung der Anlagenkomponenten nicht so aufwendig wie in Abbildung 3.9 dargestellt ausfällt, muss unter Umständen die fehlende Energie durch zusätzlichen Brennstoff zugeführt werden. Aus diesem Grund wird der Porenbrenner gleichzeitig sowohl mit Wasserstoff als auch mit Ethanol betrieben. Dazu wird ein Brennerversuch mit zwei verschiedenen Betriebsweisen durchgeführt.

Im ersten Fall wird der Brenner nicht vorgemischt (nv) betrieben. Das bedeutet, dass Ethanol zusammen mit dem Wasserstoff über die Kapillarröhrchen in die Schaumkeramikmatrix eingebracht wird (s. Abb. 6.7). Das Flüssigkeitsgasgemisch wird in den Kapillarröhrchen vorgewärmt und das Ethanol teilweise verdampft.

Im zweiten Betriebsfall wird das Ethanol in der zentral angeordneten vertikalen Bohrung des Eduktwärmeaustauschers mit der Luft vorgemischt (v). Danach strömt es in den Brennraum ein. Durch die Vorverdampfung des Ethanols besteht die Möglichkeit, eine homogene Gasphasenmischung zu erzeugen. Der zusätzlich zugeführte Wasserstoff wird weiterhin separat über die Kapillarröhrchen beigemischt. Als problematisch kann sich, bei dieser Brennstoffzufuhr, eine mögliche Frühzündung des Ethanols in dem zentralen Rohr erweisen. Aus diesem Grund wird mit einem Thermoelement die Temperatur des Luft/Ethanolgemisches überprüft. Zu Beginn der Messung beträgt die Temperatur des Ethanol/Luftgemisches in dem Eduktwärmeaustauscher 649 °C und sinkt während des Reformierens kontinuierlich mit Steigerung des Ethanolgehalts im Brennstoffstrom des Porenbrenners auf 426 °C ab.

In beiden Fällen wird der Eduktvolumenstrom des Reformers so eingestellt, dass bei einem S/C von 4 mol_{H₂O}/atom_C und einer Reformierungstemperatur von 700 °C ein Wasserstoffmolenstrom von 42,5 mol/h erzeugt wird. Zu Beginn der jeweiligen Versuchsreihe wird die Brennerleistung durch 100 % Wasserstoff zugeführt. Danach wird während der Versuchsdauer der Wasserstoffstrom reduziert und gleichzeitig der Ethanolstrom erhöht, so dass der Brenner kontinuierlich mit einer Leistung von 3450 W betrieben wird. Die charakteristischen Abgastemperaturen in der Schaumkeramik (G5) und im Brennerraum (G2) für die beiden unterschiedlichen Betriebsweisen sind in der Abbildung 6.15 in Abhängigkeit vom Brennstoffleistungsverhältnis ($P_{\text{Eth.}}/P_{\text{H}_2}$) dargestellt. Gleichzeitig sind noch die Temperaturverläufe oben in der Katalysatorschüttung der Reformierzone (RS) und die Temperatur im Rohr für die Brennerluftzufuhr abgebildet.

Mit dem Thermoelement G2 wird die Temperatur im Freiraum zwischen Porenkörper und Brennerwand gemessen, während G5 auf dem Lochkreis der Kapillarröhrchen positioniert ist. Die sich verringende Temperatur in der Schaumkeramik ist ein Indiz dafür, dass sich im vorgemischten Brennerbetrieb die Reaktionszone mit ansteigendem Ethanolgehalt aus der Schaumkeramik herausbewegt. Die

Temperaturzunahme ab einem Brennstoffverhältnis von 0,25 zeigt, dass ein Großteil des Ethanols erst im Freiraum zwischen Porenkörper und Brennerrohr abbrennt.

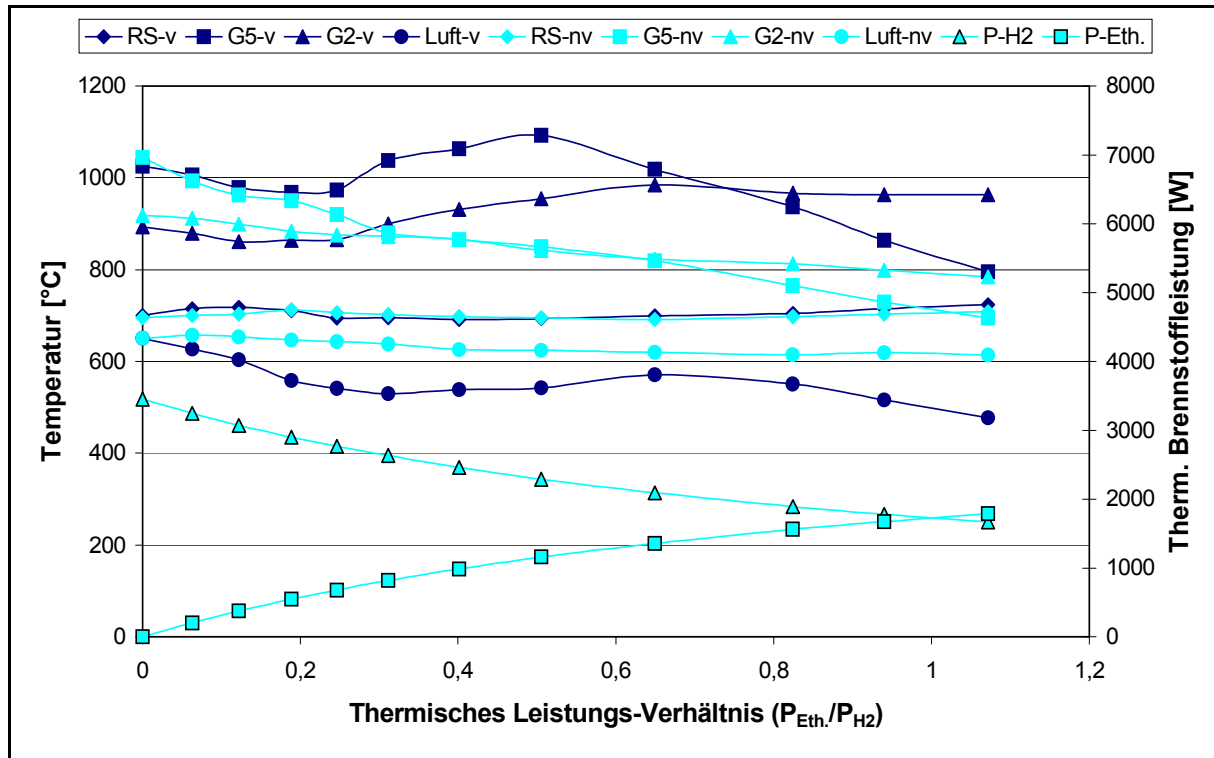


Abbildung 6.15: Temperaturen im vorgemischten und nicht vorgemischten Betriebszustand

Die Emissionen im Brennerabgas in Abhängigkeit vom Brennstoffverhältnis sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Während der Wasserstoffgehalt im Abgas auf einem relativ niedrigen Niveau liegt, steigen die Emissionswerte für Kohlenmonoxid mit zunehmendem Ethanolgehalt deutlich an. Speziell im nicht vorgemischten Betrieb steigt der CO-Gehalt ab einem Brennstoffleistungsverhältnis von 0,2 kontinuierlich an und erreicht einen maximalen Wert von 366 mg/kWh. Im vorgemischten Betrieb steigt der CO-Gehalt auf einem Wert von 123 mg/kWh an.

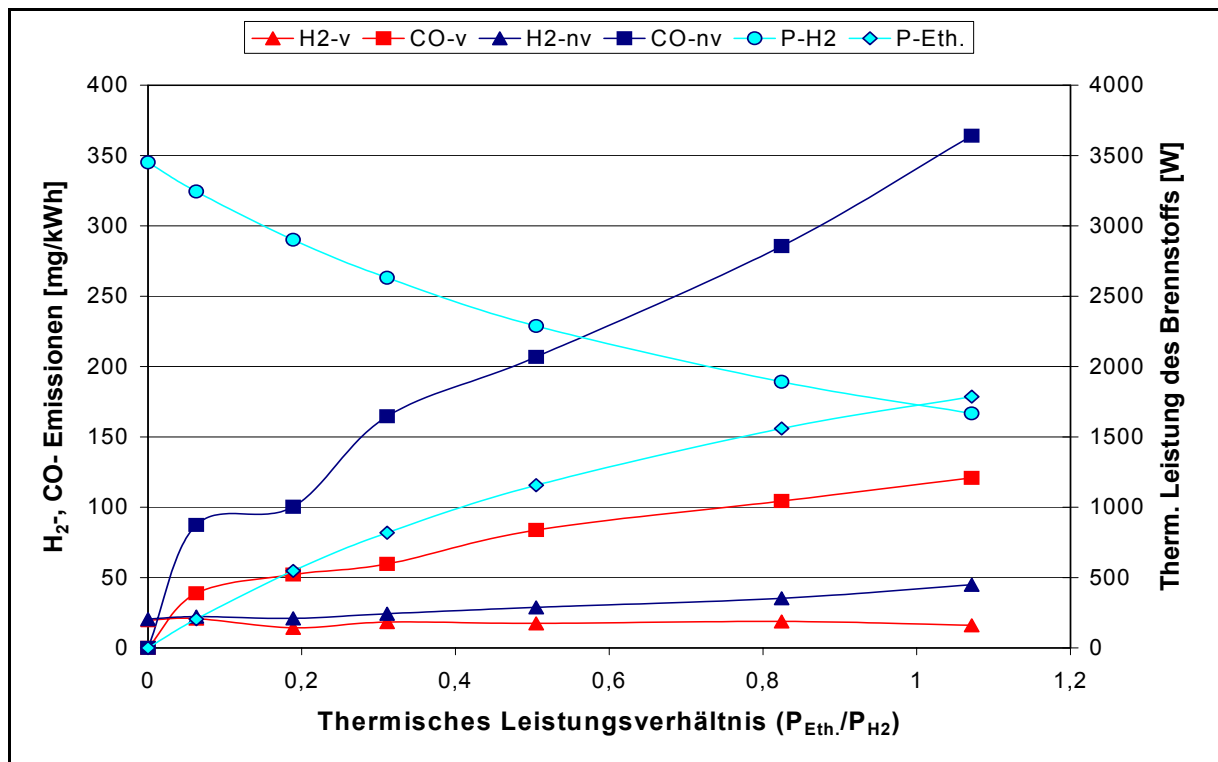


Abbildung 6.16: Abgasemissionen im vorgemischten und nicht vorgemischten Betriebszustand

Wie im Kapitel 6.1 erläutert, können die Kohlenmonoxidemissionen im Abgas durch eine höhere Verweilzeit in der Reaktionszone reduziert werden. Aus diesem Grund wird die Schaumkeramik auf der Umfangsfläche und der unteren Stirnseite mit einer Metallfolie umhüllt. Bei der Metallfolie handelt es sich um einen mit Yttrium und Hafnium legierten aluminiumhaltigen ferritischen Chromstahl (Werkstoff-Nr.: 1.4767). Die gute Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich bis 1200 °C ermöglicht den Einsatz im Porenbrenner.

Durch die Metallumhüllung tritt das Abgas oben aus der Schaumkeramik aus und strömt im Ringspalt zwischen Brennerrohr und Porenkörper von oben nach unten durch den Brennraum. Durch diese Maßnahme sinkt beim Brennstoffleistungsverhältnis von 1,07 im vorgemischten Brennerbetrieb der Kohlenmonoxidgehalt im Abgas von 123 auf 86 mg/kWh ab. Allerdings wird eine Temperaturzunahme von 24 K im Abgas beobachtet. Ein möglicher Grund dafür kann in Folge der geänderten Strömungsführung eine verringerte konvektive Wärmeübertragung auf das Brennerrohr sein.

NO_x Bildung beim Verbrennungsprozess in der Porenmatrix

Die Neigung zur NO_x-Bildung ist bei der Porenbrennertechnik nur wenig ausgeprägt. Infolge der ausgedehnten homogenen Reaktionszone werden hohe Temperaturspitzen vermieden. Die Reaktion läuft auf einem niedrigen Temperaturniveau ab.

Eine ausgeprägte Bildung von thermischen Stickoxiden nach dem Zeldovich-Mechanismus soll nach der Theorie erst ab einer Temperatur von 1300 °C stattfinden.

Die Abbildung 6.17 zeigt die NO_x-Bildung des Porenbrenners in Abhängigkeit von der Brennerleistung. Der Brenner ist mit einer Luftzahl von $\lambda = 1,2$ im Leistungsbereich von 2,5 bis 3,4 kW betrieben worden. Dabei ist die Messreihe mit 3,4 kW vorzeitig abgebrochen worden, da eine thermische Überbeanspruchung und ein zu starkes Verzundern der Brennstoffröhrchen infolge der oxidierenden Atmosphäre vermieden werden musste.

Im Reformierbetrieb bei einem S/C von 4 mol_{H₂O}/atom_C und einem Ethanolstrom von 0,475 l/h ist selbst bei einer Brennerleistung von 3,4 kW die Temperatur im Porenkörper nicht über 1240 °C angestiegen, so dass die NO_x-Werte durch die thermische Stickoxidbildung im Reformierbetrieb nicht zunehmen werden.

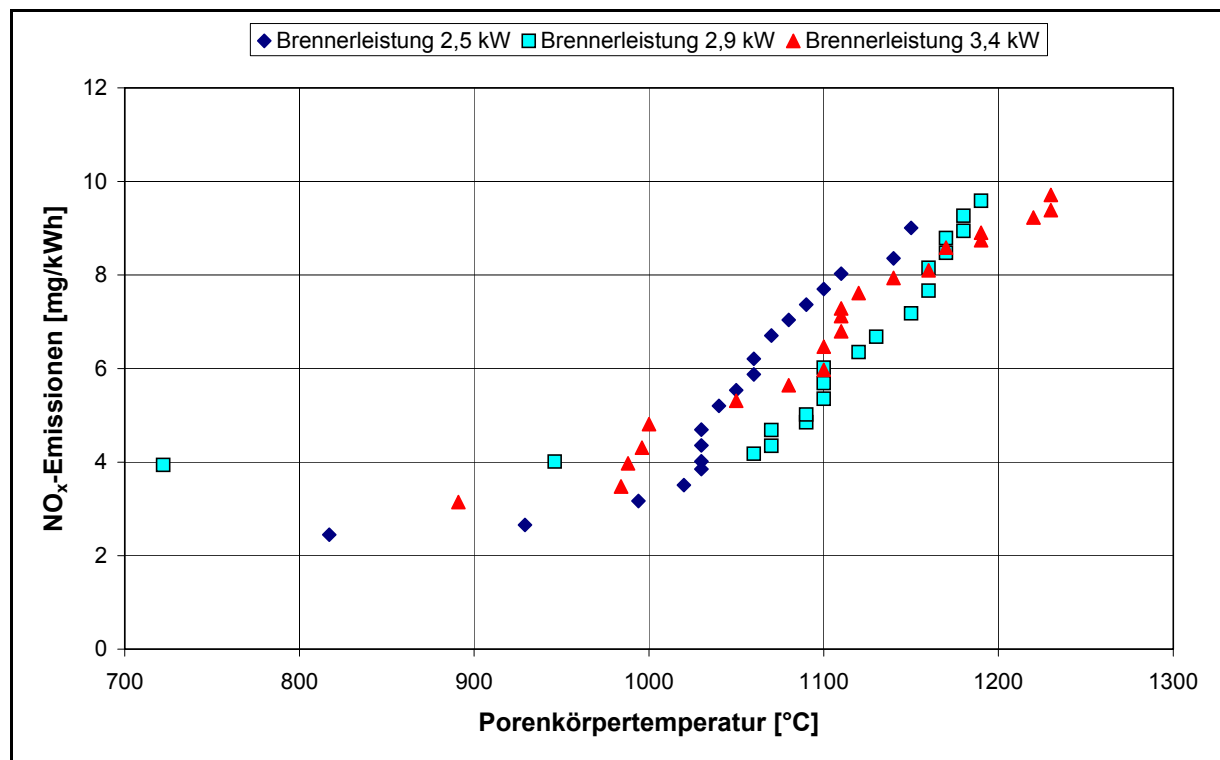


Abbildung 6.17: NO_x-Gehalt im Brennerabgas in Abhängigkeit von der Porenkörpertemperatur bei verschiedenen Brennerleistungen; Luftzahl $\lambda = 1,2$

Ein gewisser Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Stickoxidbildung ist in allen drei Lastfällen deutlich zu erkennen. Allerdings bewegt sich der NO_x-Anteil im Brennerabgas auf einem relativ niedrigen Niveau, zwischen 2 und 10 mg/kWh, und liegt damit unterhalb der Stickoxidwerte eines 10 kW Porenbrenners, der bei $\lambda = 1,2$ einen NO_x-Gehalt von 36 mg/kWh erreicht (s. Abbildung 6.3).

Druckverlust des Porenbrenners:

Für die Strömung in Schaumkeramiken wird bei der Vernachlässigung der Trägheitskräfte von einer Darcy Strömung ausgegangen. Dies trifft zu, sofern für die modifizierte Reynoldszahl Re^* gilt:

$$Re^* = \frac{w}{\nu} \cdot \frac{k_1}{k_2} \ll 1 \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Bei einer Reformerleistung von $2,85 \text{ kW}_{\text{therm.}}$ wird der Porenbrenner bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,2$ mit einem Massenstrom des Brennstoffluftgemischs von $4,49 \text{ kg/h}$ gespeist. Im Porenkörper stellt sich ein über die Höhe gemittelter Temperaturgefälle von der Brennstoffzufuhr zur Außenoberfläche von 1150 auf 920 °C ein. Mit der Annahme, dass das Brenngas und die Luft am Anfang mit einer Freistrahlgometrie in den Brennraum einströmen, nimmt die Reynoldszahl einen Wert von $19,5$ an. Fand [6.5.1] gibt für die Strömung in porösen Medien folgende Grenzwerte an:

- $Re < 2,3 \Rightarrow$ Darcy Strömung
- $5 < Re < 80$ Forchheimer Strömung
- $Re > 120$ Turbulente Strömung

Die beim Impulstransport auftretenden Trägheitskräfte werden durch die Erweiterung der Darcy Gleichung um den Forchheimer Term, der die Nicht-Darcy-Permeabilität k_2 beinhaltet, berücksichtigt. Der Druckverlust berechnet sich somit nach einem Polynom 2. Grades gemäß der Gleichung:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \frac{\eta}{k_1} \cdot w + \frac{\rho_F}{k_2} \cdot w^2 \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Pickenäcker [6.5.2] bestimmte experimentell die Permeabilitätskoeffizienten für einen 30 ppi SiC-Schaum mit $k_1 = 313 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ und $k_2 = 213 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$. In der folgenden Tabelle 6.6 sind die berechneten Druckverluste mit den Strömungsparametern für den inneren Lochkreisdurchmesser von $37,5 \text{ mm}$ und die Außenfläche der Schaumkeramik dargestellt. Bei der Berechnung der Reynoldszahl ist für den charakteristischen Durchmesser der mittlere Porendurchmesser mit $1,0 \text{ mm}$ angenommen worden

Tabelle 6.6: Druckverlust und Strömungsparameter im inneren und am Randbereich des PK

	Druckverlust [Pa/m]	Geschwindigkeit [m/s]	Temperatur [°C]	Re	Re*
PK Lochkreis	31064	5,1	1160	19,5	0,29
PK Umfang	214	0,23	920	1,22	0,02

Beim Strömungsverlauf vom inneren Bereich in die Randzone der Schaumkeramik wird davon ausgegangen, dass sich die Freistrahlgometrie am Düsenaustritt infolge der Stauwirkung der Brennerwand auflöst und das Brennergasgemisch über den gesamten Umfang des Porenkörpers austritt. Somit verringert sich der längenbezogene Druckverlust bedeutend von 31064 Pa/m auf 214 Pa/m . Beim radialen Ausströmen aus dem Si/SiC-Schaum ergibt sich somit ein gemittelter Druckverlust von 828 Pa .

7 Entwicklung des allothermen Reformers im kW-Leistungsbereich

Herkömmliche Reformer werden als Spaltröhrenreaktoren ausgeführt, die in unterschiedlichster Weise von außen beheizt werden. So können die Brenner zur Lieferung der Prozesswärme direkt an der Decke oder am Boden des Reformers platziert sein. Andere Ausführungen sehen eine radiale bzw. eine terrassenförmige Anordnung der Brenner im Reformergehäuse vor. Bei all diesen Ausführungen gibt es das Problem, dass durch einen Hot Spot das Material der Röhren thermisch und mechanisch, unter Berücksichtigung der Langzeitstabilität, sehr hoch beansprucht wird und es somit zu einem vorzeitigen Betriebsausfall kommen kann. Die Wärmestromdichte liegt bei großindustriellen Reformern bei maximal 90 kW/m². Bei dem Ethanolampreformer wird das Ringspalrohr mit einer Wärmestromdichte von 33,0 kW/m² beansprucht (s. Abb. 7.3).

Da als Feingasreinigungsprozess eine Druckwechseladsorptionsanlage zum Einsatz kommt, liegt, obwohl sich bei höheren Reformierungsdrücken eine geringere Wasserstoffausbeute im Produktgas einstellt, der Betriebsdruck bei ca. 7,8 bar.

Um eine ausreichende Standfestigkeit gewährleisten zu können, ist es nötig, die thermische Beanspruchung des Reformerwerkstoffes zu minimieren. Außerdem ist es aus Gründen eines dynamischen Aufheizverhaltens sinnvoll, die Dimensionierung der Reaktorwandungen zu optimieren.

Als Werkstoff für den Reaktor wird der NiCroFer 3220 HT (Handelsbezeichnung der Firma Krupp VDM; Werkstoff-Nr.: 1.4958) eingesetzt. Dieser Werkstoff ist eine austenitische Mischkristalllegierung. Der Vorteil des Werkstoffes ist, dass es nicht wie bei sonstigen austenitischen Stählen mit hohem Chrom-Gehalten üblich, zu einer γ' -Mischkristall Bildung im Bereich einer Auslagerungstemperatur von 700 °C kommt, die dann eine Versprödung und somit einen Duktilitätsverlust, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, bewirkt.

Der hohe Nickel- und Chromanteil gewährleistet eine hohe Beständigkeit gegen Oxidation, was besonders für den Einsatz im Brenner von Vorteil ist. Durch die hohe Beständigkeit gegen Aufkohlung, Aufstickung und Wasserstoffdiffusion bietet sich der Einsatz dieses Werkstoffes für die Verwendung bei der Dampfpreformierung, der autothermen Reformierung (ATR) und der partiellen Oxidation (POX) von Kohlenwasserstoffen an.

Die Tabelle 7.1 verdeutlicht die Abnahme der Standzeitfestigkeitskennwerte für den Werkstoff NiCroFer 3220 HT. Es wird deutlich, dass es insbesondere für die Festigkeit des Brennerrohres von Bedeutung ist, die Temperatur auf unter 1000 °C zu reduzieren um eine ausreichende Standzeitfestigkeit zu erreichen.

Tabelle 7.1: Zeitstandfestigkeitswerte bei 10⁴ und 10⁵ Stunden Betriebsdauer

Temperatur [°C]	Zeitstandfestigkeit N/mm ² pro 10000 h	Zeitstandfestigkeit N/mm ² pro 100000 h
700	59	40
800	30	19
900	13	6,7
1000	4,4	1,9

7.1 Auslegung des Brenners

Um die wärmetechnische Funktionsfähigkeit des Brenners in dem Dampfreformer zu gewährleisten, ist der vollkommene Abbrand des eingesetzten Brennstoffs entscheidend. Für die Auslegung des Brenners wird als Brennstoff Methan vorgesehen, welches vorgemischt mit der Luft über das zentrale Rohr dem Brennraum zugeführt wird (s. Abb. 7.3).

Die erforderliche Brennraumgröße wird von dem dortigen Temperaturfeld und der daraus resultierenden Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit (:= Reaktionsrate) des Brennstoffs bestimmt. Für den Fall, dass die Rückreaktion vernachlässigt werden kann, wird die Reaktionsrate durch die folgende Gleichung 7.1 definiert:

$$\frac{dc_i}{dt} = (v_i'' - v_i') \cdot k_v \prod_{j=1}^N c_j^{v_j} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_v kann durch den exponentiellen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_m \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Für eine wärmetechnische Beurteilung des Brenners und zur Ermittlung des Brennstoffabbrands kann auf die Berücksichtigung der Elementarreaktionsschritte verzichtet werden. Bei Vernachlässigung der Schadstoffbildung ist es ausreichend, einen globalkinetischen Ansatz der Methanoxidation zu verwenden. Yoshizawa [7.1.1] liefert die Daten für den Arrhenius-Ansatz erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 130 \text{ kJ/mol}$ und einem Frequenzfaktor von $k_0 = 2,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Bei der Methanoxidation liegt das Reaktionsgleichgewicht bei der brennerrelevanten Temperatur vollständig auf der Seite der Produkte. Somit wird $v_i'' = 0$.

Für eine Mindesttemperatur des Porenbrenners von $T_{PB} = 800^\circ\text{C}$ berechnet sich eine Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von $81,2 \text{ kg/m}^3\text{s}$ [7.1.2]. Bei der Annahme, dass das Brennstoff/Luftgemisch mit einem Freistrah (Öffnungswinkel ca 19°) in den Porenkörper eintritt und in radialer Richtung die Schaumkeramik durchströmt, ergibt sich für eine Brennerleistung von 3450 W eine Mindestreaktionsrate von $0,65 \text{ kg/m}^3\text{s}$. Dabei durchströmt der Produktvolumenstrom, der aus der Oxidationsreaktion von $15,5 \text{ mol/h}$ Methan resultiert, ein Volumen von 107 cm^3 in dem Porenkörper.

Somit liegt die Reaktionsrate des Porenbrenners um Faktor 125 höher als die tatsächlich benötigte Reaktionsrate, um einen 100 prozentigen Abbrand zu gewährleisten und um die benötigte Wärmeproduktionsrate zu liefern. Im nicht vorgemischten Betrieb würde somit eine Damköhler Zahl ≥ 125 (Da := Verhältnis zwischen der hydrodynamischen Verweilzeit und der eigentlichen Reaktionszeit) einen vollständigen Abbrand des Methans gewährleisten.

7.2 Vorversuche mit einem Dampfreformerprototypen

Damit eine Aussage über die Aufteilung der im Porenbrenner erzeugten Wärmeströme auf die Ringspaltzone und das zentral angeordnete Verdampfungsrohr gemacht werden kann, ist der in Abbildung 7.1 dargestellte Reformerprototyp untersucht worden. Außerdem soll die Funktionsfähigkeit des Porenbrenners getestet werden und die axiale Temperaturverteilung in der Katalysatorschüttung bei verschiedenen Leistungen erfasst werden.

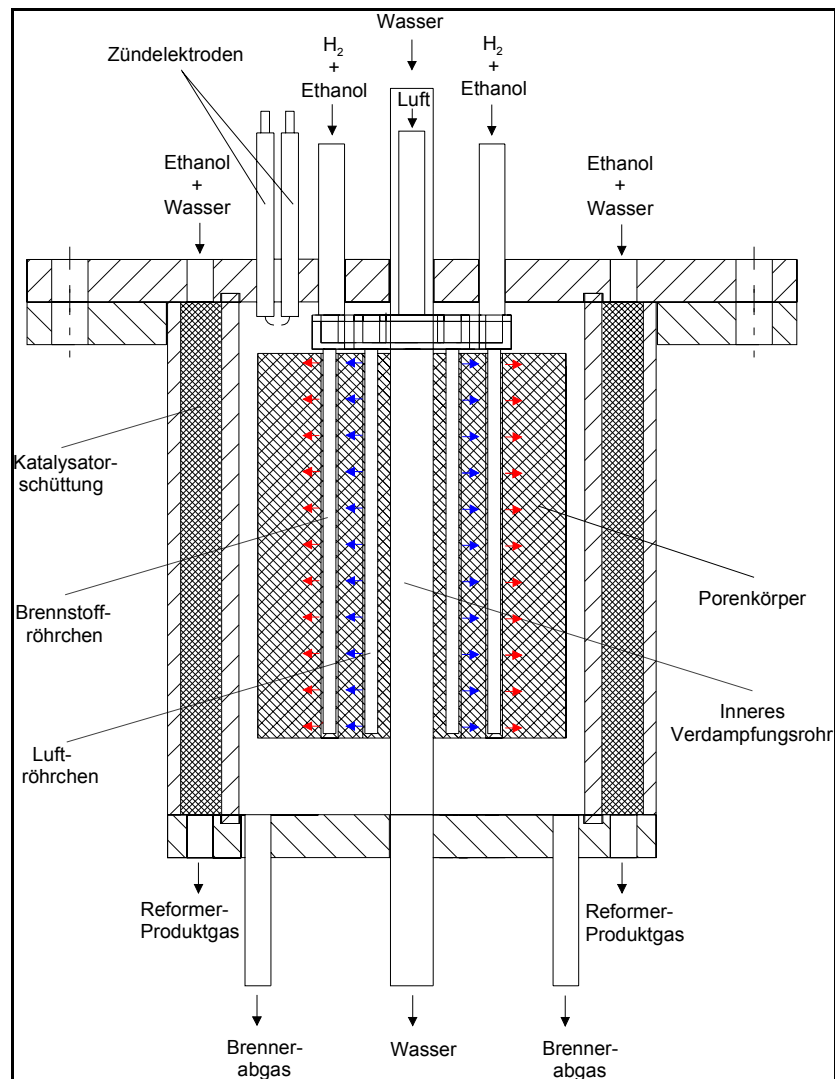


Abbildung 7.1: Konstruktive Ausführung des Dampfreformerprototyps

Der Reformerprototyp wird mit dem Eduktgemisch Ethanol/Wasser mit einem S/C Verhältnis von 4 $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ versorgt, welches vorher separat in einer elektrisch beheizten Rohrwendel verdampft wird. Zusätzlich dazu durchströmt Wasser das konzentrisch angeordnete Rohr während der Reformierungsversuche. Die Eintrittstemperatur des Wassers beträgt 18 °C.

Die Austrittstemperatur des Wassers wird während des Versuchs aufgezeichnet, so dass bei den verschiedenen Brennerleistungen der auf das Strömungsmedium übertragene Wärmestrom bestimmt

werden kann. Die Wasseraustrittstemperatur liegt im Bereich von 190 – 312 °C. Mit zunehmendem Eduktstrom verringert sich die Austrittstemperatur des Wassers. Allerdings findet bei allen drei Leistungsstufen eine vollständige Verdampfung des Wasserstroms statt. Die nachfolgende Tabelle 7.2 zeigt die dem Brenner und Reformer zugeführten Brennerstoffmolenströme. Außerdem sind die Leistungen des Reformerproduktgases, des Brenners, des Brennerabgases und des Wärmeaustauschers dargestellt. Der Wärmestrom des Wärmeaustauscherrohrs setzt sich zusammen aus der sensiblen und latenten Wärme des Wassermassenstroms.

Tabelle 7.2: Leistungsangaben über die Brenner- und Reformerzone und den WT;
S/C = 4 mol_{H₂O}/atom_C; T = 700°C; p = 1bar

Ref.-Eth.-Strom [mol/h]	WT-H ₂ O-Strom [mol/h]	Bren.-H ₂ -Strom [mol/h]	P _{Chem, Ref.} [W]	P _{Ref} [W]	P _{Brenner} [W]	P _{Abgas} [W]	P _{WT} [W]
2,8	12	31,7	985	962	2133	660	178
5,3	25	39,7	1800	1828	2670	815	472
8,6	42	57,0	3050	2967	3832	1189	621

Für eine volumeneffiziente Reformierung in der Katalysatorschüttung ist ein homogenes Temperaturfeld wichtig, damit eine hohe Wasserstoffausbeute erzielt werden kann. Die Abbildung 7.2 zeigt das vertikale Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung der Reformierzone.

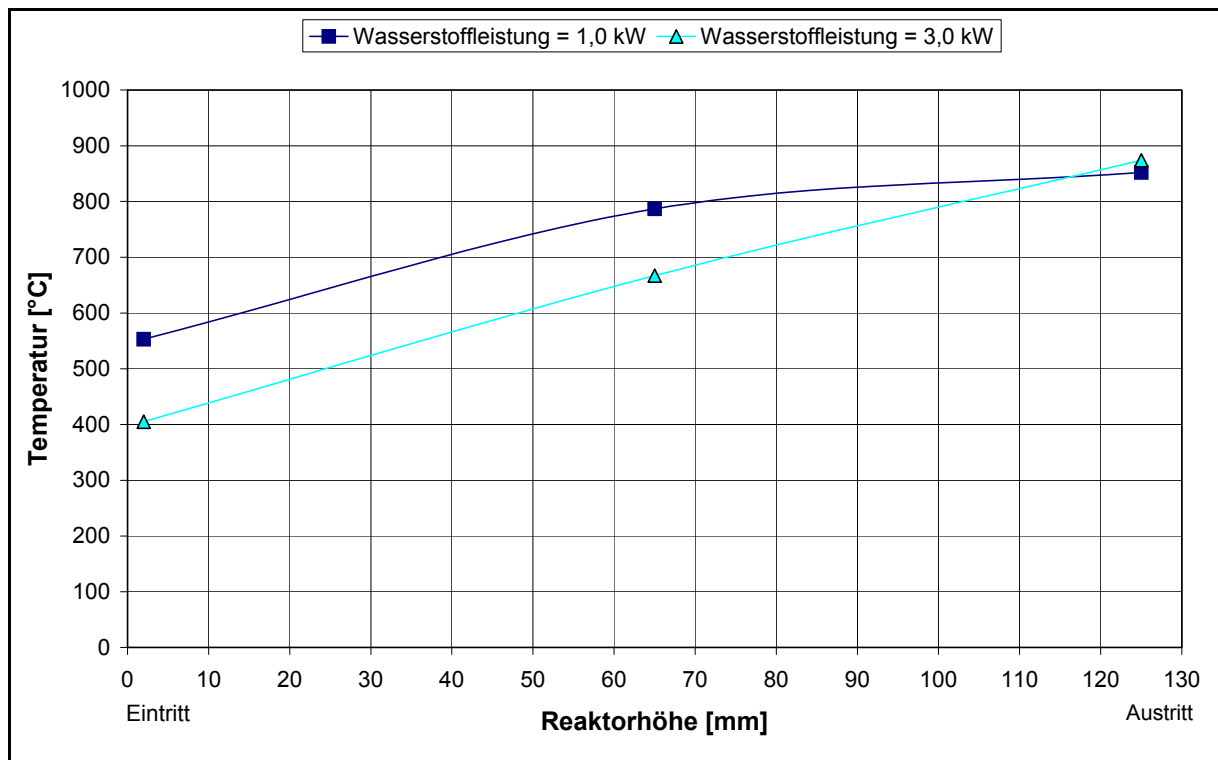


Abbildung 7.2: Vertikales Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung des Dampfreformerprototyps

In der Tabelle 7.3 sind die Parameter der Temperaturprofilversuche dargestellt. Es sind zwei unterschiedliche Leistungsbereiche eingestellt worden, so dass eine thermische Leistung des Wasserstoffstroms von 1,0 und 3,0 kW erreicht wird. Gleichzeitig ist neben der Reformierungsreaktion

noch der Verdampfer mit einem Wasserstrom beaufschlagt worden, damit sich in der Porenmatrix ein realistisches Temperaturprofil einstellt. Der Wasservolumenstrom entspricht quantitativ dem Edukteingangsstrom des Reformers.

Tabelle 7.3: Parameter für die Untersuchung des Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung

S/C [mol _{H₂O} /atom _C]	Ref.-Eth.-Strom [mol/h]	Bren.-H ₂ -Strom [mol/h]	P _{Chem, Ref.} [W]	P _{Ref} [W]	P _{Brenner} [W]	P _{Abgas} [W]	P _{WT} [W]
4	2,8	31,7	985	962	2133	660	178
4	8,6	57,0	3050	2967	3833	1367	621

In beiden Leistungsfällen ist deutlich zu erkennen, dass im vorderen Bereich der größte Wärmestrom benötigt wird. Dort findet der höchste Ethanolumsatz statt und gleichzeitig wird dort die höchste Wasserstoffausbeute erzielt. Bei der thermischen Wasserstoffleistung von 3 kW im Reformerproduktgas reicht die Leistung des elektrischen Verdampfers nicht aus um den Eduktstrom auf über 400 °C zu überhitzen. Im kleinen Leistungsbereich wird eine Überhitzungstemperatur von 560 °C erreicht. Die Reformerproduktgastemperatur liegt bei beiden Leistungen im Bereich von 850 °C am Ende der Katalysatorschüttung. Über das gesamte Festbett stellt sich somit ein Temperaturgradient von 300 bzw. 450 °C ein.

Bei den in Kapitel 4.4 beschriebenen Ergebnissen des Katalysatorscreenings wird deutlich, dass bei niedrigen Temperaturen die Wasserstoffselektivität abnimmt und vermehrt unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden. Dies bedeutet, dass die Eintrittstemperatur bei dem hohen Leistungswert zu niedrig liegt. Eine Eintrittstemperatur von über 600 °C ist anzustreben.

Deutlich geworden ist bei diesen Versuchen mit dem Reformerprototyp, dass der Porenbrenner den für die Reformierreaktion und den für die Verdampfung des Ethanol/Wasser-Eduktstroms benötigten Wärmestroms liefern kann.

Allerdings ist es wichtig, dass die Eintrittstemperatur in die Reformierzone auch im hohen Leistungsbereich über 600 °C liegt, damit in der unteren Katalysatorschüttungshälfte die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten bei der Reformierreaktion vermieden wird.

Die niedrige Austrittstemperatur des verdampften Wasserstroms aus dem inneren Wärmeaustauscher macht deutlich, dass für die Eduktvorwärmung eine größere Wärmeaustauscherfläche bereitgestellt werden muss.

7.3 Auslegung des Ringspaltreformers

Für die Auslegung des Ringspaltreformers sind sowohl die Ergebnisse des Katalysatorscreenings, der CO-Konvertierungsuntersuchung und außerdem technische Angaben des Katalysatorherstellers berücksichtigt worden.

Die folgende Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die Produktgasströme der verschiedenen Prozessschritte zur Versorgung einer PEM-Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von 1 kW. Bei der Berechnung der einzelnen Prozessgasströme werden die Ergebnisse der vorhergehenden Katalysator- und Shiftstufenuntersuchungen mit einbezogen. Des Weiteren wird für die Druckwechseladsorptionsanlage ein Wirkungsgrad von 70 % berücksichtigt.

Tabelle 7.4: Produktgaszusammensetzung der einzelnen Prozessschritte

	Reformer	HT-Shift	NT-Shift	Einheit
Druck	7,8	7,8	7,8	bar
Temperatur	700	400	200	°C
S/C-Verhältnis	4	4	4	[mol _{H2O} /atom _C]
Katalysator	Nickel	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	CuO/ZnO	
Katalysatorvolumen	254	916	916	cm ³
Raumgeschwindigkeit	6750	2615	2625	l _{Edukt} /l _{Kat.}
Eduktmolenstrom:				
Ethanol	8,5	—	—	mol/h
Wasser	68,0	52,1	48,9	mol/h
Wasserstoff	—	36,8	40,1	mol/h
Methan	—	2,3	2,3	mol/h
Kohlenmonoxid	—	4,2	1,6	mol/h
Kohlendioxid	—	10,5	14,0	mol/h
Produktmolenstrom:				
Wasser	52,1	48,9	47,6	mol/h
Wasserstoff	36,8	40,1	41,9	mol/h
Methan	2,3	2,3	2,2	mol/h
Kohlenmonoxid	4,2	1,6	0,1	mol/h
Kohlendioxid	10,5	14,0	15,5	mol/h
Reaktionswärme	454	41,4	11,3	W

Gemäß der Aussage des Katalysatorherstellers liegt beim normalen Dampfreformieren mit einem Betriebsdruck von 20 bis 30 bar mit anschließender CO Konvertierung die Raumgeschwindigkeit pro C Atom im Eduktgasstrom bei 1500 h⁻¹. Das bedeutet für ein Ethanol/Wassergemisch mit einem S/C-Verhältnis von 4 mol_{H2O}/atom_C, dass die Raumgeschwindigkeit des feuchten Eduktstroms 6750 h⁻¹ beträgt. Bei einem Eduktstrom von 76,5 mol/h berechnet sich somit das Katalysatorvolumen mit 254 cm³. Um Einflüsse auf die Ethanolreformierung durch inhomogene Strömungsbildung zu berücksichtigen, wird das theoretisch berechnete Katalysatorvolumen durch den Faktor 1,6 erhöht. Gründe für örtlich inhomogene Strömungsfelder sind zum Einen die Kanalströmung im direkten Wandbereich der Katalysatorschüttung und zum Anderen können Ein- und Ausströmbereich der Reformierzone zur Ausbildung von Totzonen führen, wodurch eine hundertprozentig Auslastung des Katalysators verhindert wird.

7.4 Konstruktive Ausführung des allothermen Reformers

Im folgenden Unterkapitel wird die Funktionsweise des allothermen Reformers dargestellt. Der konstruktive Aufbau des Dampfreformers mit integriertem Porenbrenner ist in der Abbildung 7.3 zu sehen.

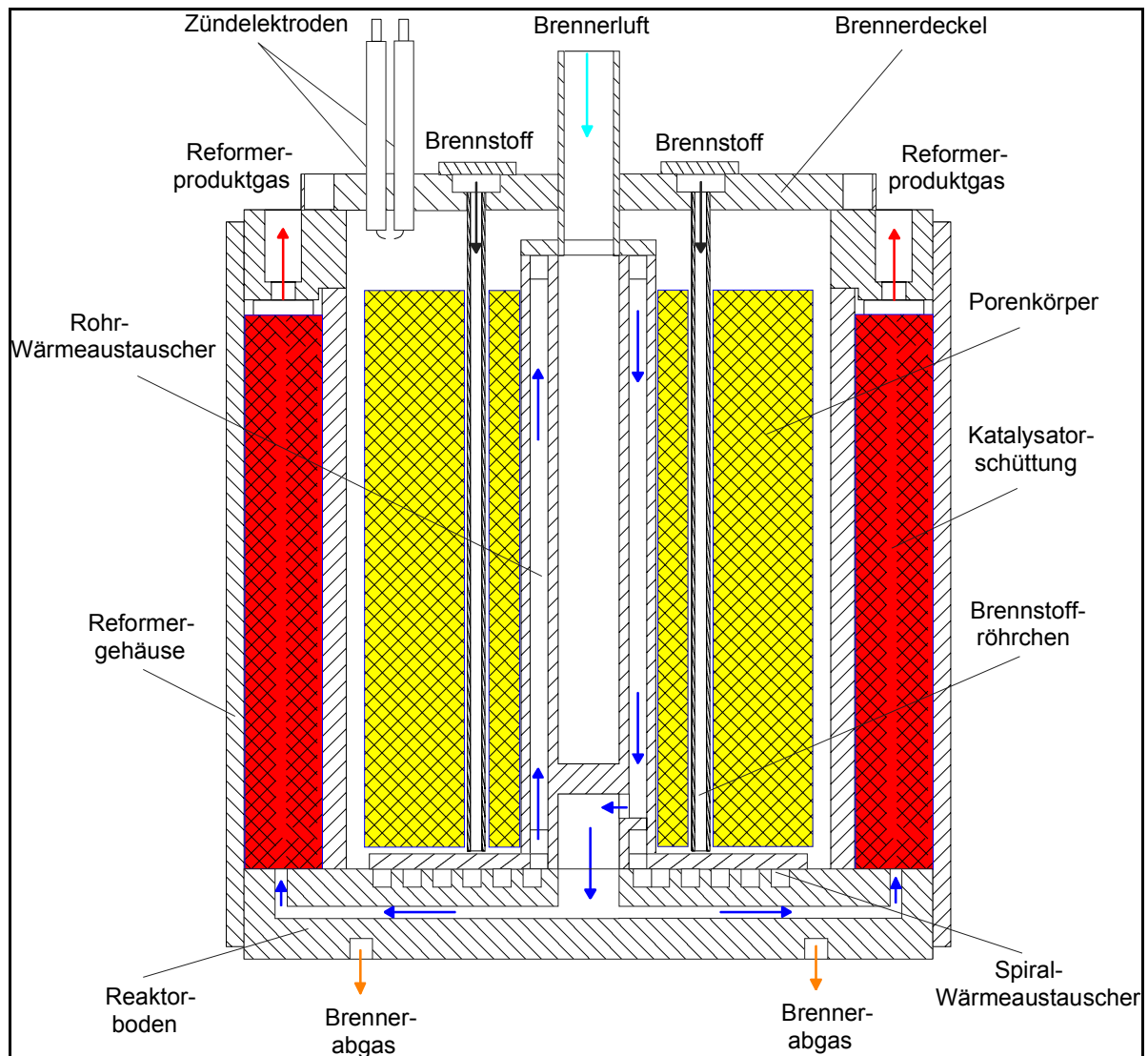


Abbildung 7.3: Konstruktive Ausführung des allothermen Reformers

Um eine kompakte Bauform des Reformers zu realisieren, ist der Brenner zentral im Reformergehäuse angeordnet. Die Reformierungszone, die durch ein katalytisches Festbett gebildet wird, ist coaxial dazu in einem Ringspaltrohr positioniert.

Die zentrale Brenneranordnung bei diesem Reformerkonzept hat den Vorteil, dass Wärmeverluste, die insbesondere bei Reformern im kleinen Leistungsbereich einen deutlichen Einfluss auf den Reformerwirkungsgrad haben, durch die geringere direkte Kontaktfläche mit der Umgebung

niedriger sind, als wenn der Brenner die Reformierungszone umschließt. Die Wärmeverluste bei kleinen Reformern können im Bereich von 20 % liegen.

In Tabelle 7.5 sind die Abmessungen des gesamten Reformers, der ringspaltförmigen Reformierungszone und die eingesetzte Menge des Katalysators aufgeführt.

Tabelle 7.5: Abmessungen der Reformierungszone und des Reformergehäuses

	Reformer	Ringspalt	Einheit
Außendurchmesser	121	115	mm
Innendurchmesser	-	88,9	mm
Höhe	135	100	mm
Ringspaltvolumen	-	418	cm ³
Katalysatormasse	-	404	g

Beschreibung des Reformer-Eduktweges:

Das Ethanol/Wasser-Gemisch strömt von unten durch den Reaktorboden in den Spiralrohrwärmeaustauscher ein. Der flüssige Eduktvolumenstrom wird beim Durchströmen der Spirale von außen nach innen vorgewärmt und teilverdampft. Anschließend strömt das Edukt von der Spirale in den Rohrwärmeaustauscher, der im Zentrum des Brenners angeordnet ist und vom Hohlzylinder des Porenkörpers umgeben wird. Der Wärmeaustauscher ist mit sechs konzentrisch angeordneten vertikalen Bohrungen ausgeführt. Über drei senkrechte Bohrungen strömt das Eduktgemisch von unten in den oberen Bereich des Wärmeaustauschers und anschließend über die drei anderen Bohrungen nach unten zurück in den Reaktorboden. Dieser Wärmeaustauscher dient zur weiteren Verdampfung und Überhitzung des Ethanol/Wassergemisches. Über eine radiale Bohrung wird das Eduktgas vom Wärmeaustauscher in die zentrisch angeordnete Bohrung im Reaktorboden geführt. Von der Mittelachse strömt das Eduktgas über acht strahlenförmig angeordnete Bohrungen radial in den Randbereich des Reformers, wo der vorgewärmte Gasstrom von unten in den Ringspalt der Reformierungszone eintritt. Das Reformerproduktgas verlässt über den oberen Ringflansch den Reaktor.

Beim gesamten Reformerkonzept handelt es sich um eine Schweißkonstruktion, so dass Dichtigkeitsprobleme in der Reformierungszone während der gesamten Betriebsdauer nicht aufgetreten sind. Die Befüllung der Reformierungszone mit den Katalysatorpellets erfolgt über 2 Bohrungen (\varnothing 12 mm) im oberen Ringflansch, die ebenfalls verschweißt werden.

Der Brennraum wird durch einen verschraubten Flanschdeckel nach oben hin abgedichtet. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Thermoelemente im Brennraum zu positionieren, um an den unterschiedlichen Stellen am Porenkörper die Temperaturen zu erfassen.

7.5 Versuchsaufbau für die Untersuchung des Dampfreformers

Der Teststand für die Untersuchung des Ringspaltreformers ist in der nachfolgenden Abbildung 7.4 schematisch dargestellt. Der Versuchsaufbau kann in die unten näher beschriebenen vier Anlagenbereiche unterteilt werden.

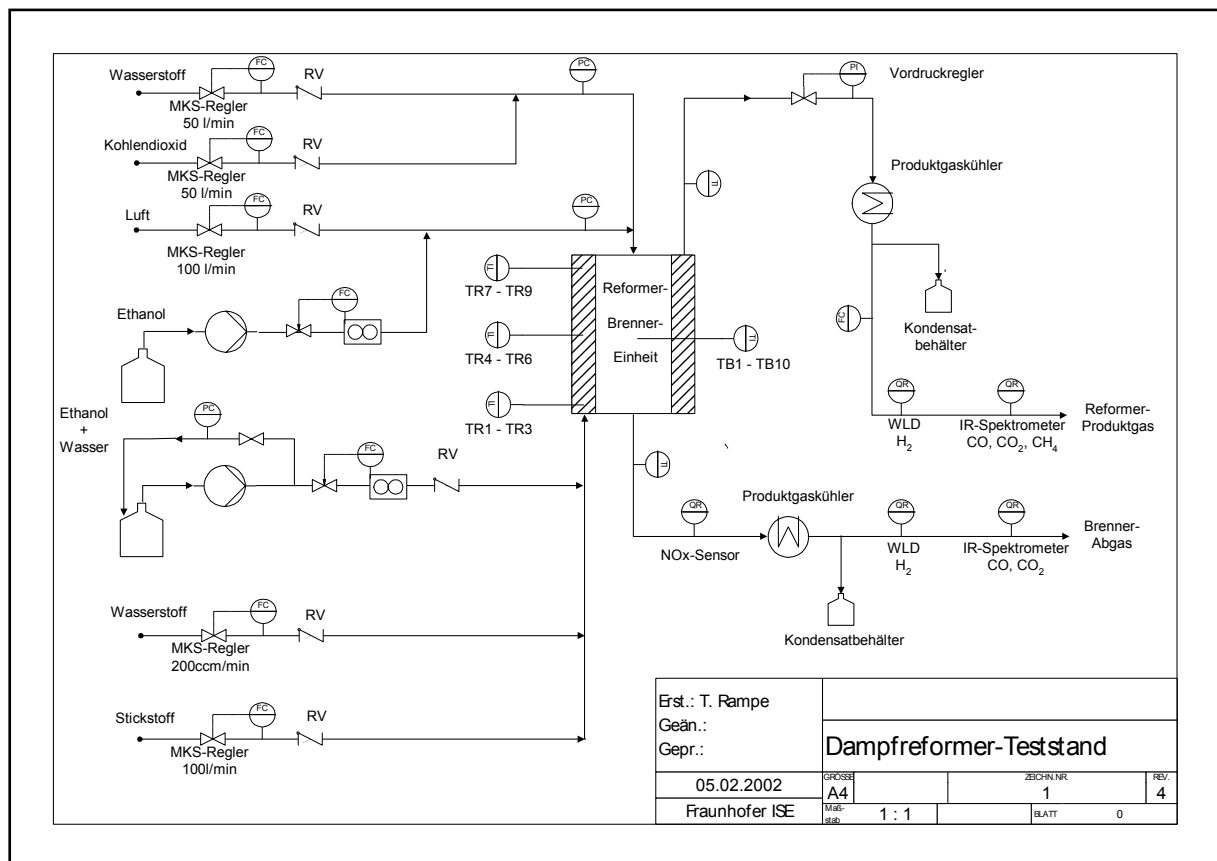


Abbildung 7.4: Versuchsaufbau für die energetischen Untersuchungen des Dampfreformers

Eduktdosierung der Reformerzone:

Zur Bereitstellung des Eduktvolumenstroms wird das Ethanol/Wassergemisch aus einem Reservoir von einer Dreikammer-Membranpumpe (Fa. Wika) zum Reformer gefördert und durch einen Schwebekörperdurchflussmesser mit Nadelventil auf den entsprechenden Eduktvolumenstrom dosiert. Der überschüssig geförderte Ethanol/Wasservolumenstrom wird über einen Bypass zurück in den Vorratsbehälter geleitet.

Zusätzlich kann zur Reduzierung des Katalysators in dem Ringspaltrohr noch ein Stickstoff-/Wasserstoffgemisch über die Schüttung geleitet werden. Die Dosierung der beiden Gasströme erfolgt über MKS-Gasflussregler. Zur Reduzierung des Nickelkatalysators ist ein Verhältnis der Volumenströme (in l/min) von N_2 zu H_2 von 7,5/0,2 eingestellt worden, so dass sich eine Raumgeschwindigkeit von 1100 h^{-1} einstellt. Die Reduzierung erfolgt über ein Zeitintervall von 8 h.

Eduktdosierung des Porenbrenners:

Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Brennstoffe auf den Porenbrennerbetrieb kann getrennt Ethanol oder Wasserstoff dem Brennraum zugeführt werden. Für die Betriebssimulation des Offgases der Druckwechseladsorptionsanlage kann zusätzlich noch Kohlendioxid dem Wasserstoff zugemischt werden. Die Luft-, CO₂- und H₂-Dosierung erfolgt über verschieden MKS-Regler, während der Ethanolstrom mittels Schwebekörperdurchflussmesser dosiert wird.

Gasanalyse des Reformer- und des Brennerabgasstroms:

Für die Komponenten Methan-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid im Reformergasstrom und für CO und CO₂ im Brennerabgasstrom wird ein Nicht-Dispersives-Infrarot-Spektrometer verwendet. Der Wasserstoffanteil der beiden Produktgase wird mittels Wärmeleitdetektor detektiert. Für die unterschiedlichen Konzentrationen im Produktgas können die Messbereiche der Kanäle angepasst werden. Die Tabelle 7.6 zeigt für die unterschiedlichen Komponenten im Brennerabgas und im Produktgas die jeweiligen Messbereiche.

Tabelle 7.6: Messbereich zur verwendeten Gasanalysegeräte für die Dampfpreformermessungen

Messgerät	Messbereich	Toleranz	Gerät	Hersteller
NDIR-Spektrometer	CH ₄ : 0 – 4 Vol.-% CO, CO ₂ : 0 – 30 Vol.-%	+/- 1%	URAS 14	Fa ABB
Wärmeleitdetektor	H ₂ : 1: 0 – 0,3 Vol.-% H ₂ : 0 – 100 Vol.-%	+/- 1%	Caldos 17	Fa. ABB
NO _x -Sensor	NO _x : 0 – 0,5 Vol.-%	+/- 3%	MEXA-120 NO _x	Fa. Horiba

Vor der Analyse des Brenner- und Reformergasstroms im NDIR wird der Produktgasstrom auf eine Temperatur von 16–20 °C abgekühlt und die auskondensierenden Komponenten aufgefangen. Zusätzlich zum NDIR und WLD ist im Brennerabgasstrom noch ein NO_x-Sensor angeordnet, um die Stickoxide zu erfassen.

Die Messsignalerfassung der Gasanalyse und der Thermoelemente erfolgt mit einem Datenlogger HP34970A der Firma Hewlett Packard. Über eine RSB 232 Schnittstelle werden die Daten von einem Personal Computer erfasst und mit einer Software der Firma Agilent aufbereitet und dargestellt.

7.6 Energiebilanz des allothermen Reformers

Im folgenden Unterkapitel wird eine energetische Betrachtung des Reformers durchgeführt. Es wird dabei für verschiedene Lastfälle eine Gesamtbilanz des eigentlichen Reformerbereichs und des Porenbrenners aufgestellt.

Die Grundlagen für die Berechnung liefern die während der Versuche gewonnenen Temperaturdaten in der Reformerzone und dem Brenner.

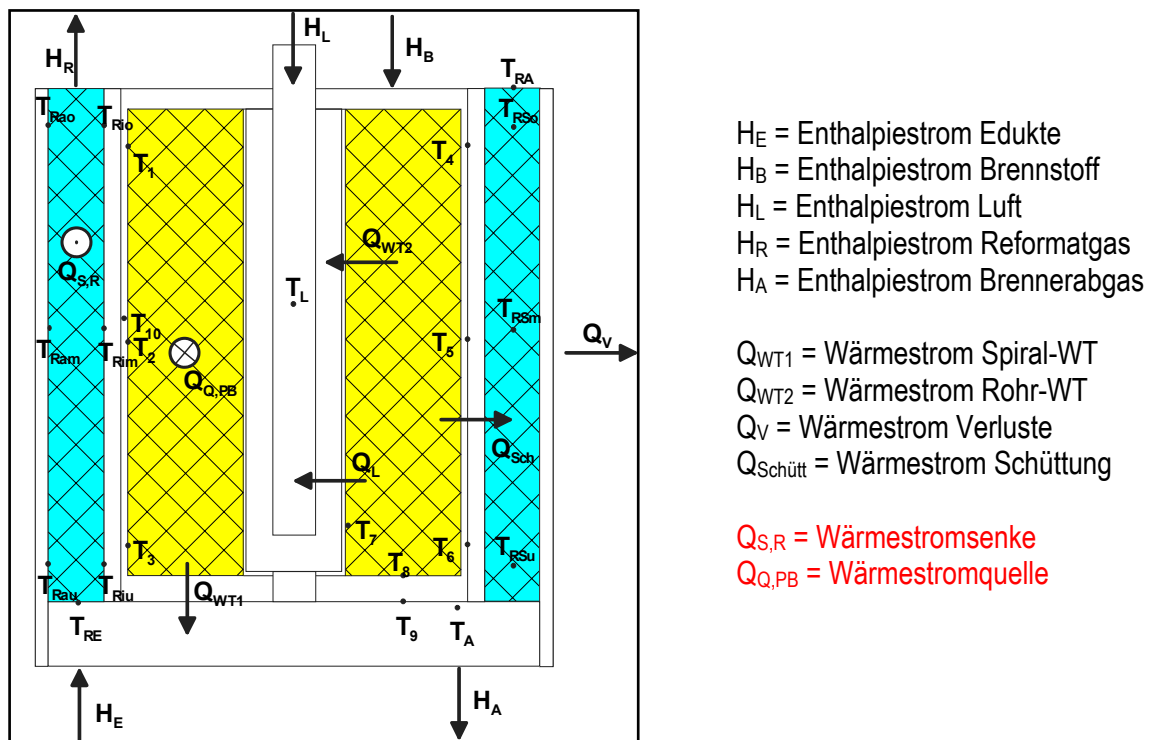


Abbildung 7.5: Energetische Bilanzierung des gesamten Dampfreformers

Die energetische Bilanzierung der Enthalpie- (H) und Wärmeströme (Q) sind in der Abbildung 7.5 an einem schematischen Modell des Dampfreformers dargestellt. Zusätzlich ist noch die Wärmesenke der endothermen Reformierreaktion ($Q_{S,R}$) und die Wärmequelle der Oxidationsreaktion im Brenner ($Q_{Q,PB}$) angedeutet, die sich aus den Reaktionsenthalpien bei der Temperatur T der jeweiligen Reaktion berechnen.

$$\Delta \dot{H}_T^R = \Delta \dot{H}_S^R + \sum (n_i \int_{298,15}^{TR} C_{p,i} dT) \quad (\text{Gl. 7.3})$$

Bei der Summierung der molaren Wärmekapazitäten werden entsprechend der Berechnung der Standardreaktionsenthalpie die Molenströme der Edukte mit einem negativen Vorzeichen und die der Produkte mit einem positiven Vorzeichen versehen.

Da bei der Bilanzierung des Reformerbereichs die Eduktaufheizung und -verdampfung separat betrachtet wird, wird die Reaktionsenthalpie nur für die jeweilige Reaktionstemperatur berechnet, ohne die sensible Wärme der Edukte und Produkte zu berücksichtigen. Somit berechnet sich die Reaktionsenthalpie aus der molaren Enthalpie der Stoffströme und den Bildungsenthalpien der Verbindungen.

$$\Delta \dot{H}_T^R = \sum \dot{n}_i \left[\left(\dot{H}_{i,T} - \dot{H}_{i,0} \right) + \Delta \dot{H}_{i,f} \right] \quad (\text{Gl. 7.4})$$

Bei den Enthalpieströmen der Edukte, des Brennstoffs, des Reformatgases und des Brennerabgases werden sowohl die sensiblen (sen) als auch die chemische Enthalpien (chem) berücksichtigt.

Da die Enthalpien der Eingangsstoffströme mit den unteren Heizwerten berechnet werden, werden die latenten Wärmen der Produktgasströme durch mögliche Wasserdampfkondensation nicht berücksichtigt.

Die im Porenbrenner freigesetzte Reaktionswärme wird gebildet aus der Differenz zwischen der chemisch gebundenen Energie des Brennstoffs und der chemisch gebundenen Energie der nicht verbrannten Brennstoffanteile im Abgas.

$$\dot{Q}_{Q,PB} = \dot{H}_{Br,chem} - \dot{H}_{A,chem} \quad (\text{Gl. 7.5})$$

Die Wärmeströme \dot{Q}_{WT1} und \dot{Q}_{WT2} charakterisieren die auf den Spiralrohr und den Rohrwärmeaustauscher übertragenen Energieströme, die die Vorwärmung des flüssigen Wasser/Ethanolstroms, die Verdampfung und die Überhitzung bis zur Eintrittstemperatur des gasförmigen Eduktstroms in die Reformierzone realisieren. Die bei der Oxidationsreaktion im Porenbrenner freigewordene Reaktionsenthalpie teilt sich in Wärmeströme für die Wärmeaustauscher, die Wärmeströme für die Schüttung der Reformierungszone, die Verlustwärmeströme und den Enthalpiestrom des Brennerabgases auf.

$$\dot{Q}_{Q,PB} = \dot{Q}_{WT1} + \dot{Q}_{WT2} + \dot{Q}_{Schütt} + \dot{Q}_V + \dot{H}_A \quad (\text{Gl. 7.6})$$

Unberücksichtigt bleiben bei der Bilanzierung die durch Wärmeleitung aufgrund von lokalen Temperaturunterschieden in den einzelnen Zonen auftretenden Wärmeströme über die Querschnittsflächen des Reformergehäuses.

Des Weiteren verdeutlicht die Abbildung 7.5 die Positionen der Thermoelemente (TE), die die Temperaturdaten für die energetische Bilanzierung der Brenner- und Reformerzone während des Reformerbetriebs messen.

Die folgende Tabelle 7.7 zeigt die wichtigsten Temperaturen der Schaumkeramik, des Brennraums und der Katalysatorschüttung bei der Reformierung für den 100 % Lastfall bei $S/C = 4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{atom}_C$ und einer Reformierungstemperatur von 700 °C.

Tabelle 7.7: Positionierung der Thermoelemente im Reformerringspalt und im Brennraum (s. Abb. 7.5)

TE	Position	T [°C]
T ₁	PK-Steg-außen-oben	874
T ₂	PK-Steg-außen-mitte	1023
T ₃	PK-Steg-außen-unten	923
T ₄	Brennraumwand-oben	766
T ₅	Brennraumwand-mitte	985
T ₆	Brennraumwand-unten	833
T ₇	PK-Steg-innen-unten	1189
T _{so}	Reformerschüttung-oben	700
T _{sm}	Reformerschüttung-mitte	592
T _{su}	Reformerschüttung-unten	579
T _A	Brennerabgas	685

Die Eduktvorwärmung, -verdampfung und -überhitzung kann lokal auf drei Bereiche unterteilt werden. Die Vorwärmung des flüssigen Eduktstroms erfolgt in der Spirale im Reaktorboden. Dort beginnt auch die Verdampfung des Ethanol/Wassergemisches. Dieser Prozess dehnt sich anschließend auf die drei senkrechten Bohrungen aus, in denen das Edukt vom Reaktorboden in den oberen Bereich des Rohrwärmeaustauschers strömt (s. Abbildung 7.3). Daran schließt sich die Überhitzung des Wasser/Ethanolampfes an. Diese findet in dem Rohrwärmeaustauscher und den acht horizontalen Bohrungen statt, über die das Edukt in die Ringspaltzone eintritt.

Die örtliche Zuordnung der Wärmeaustauscherzonen auf die 3 physikalischen Wärmeübertragungsmechanismen ist in der folgenden Tabelle 7.8 dargestellt. Die Berechnung der verschiedenen Wärmeübertragungsprozesse basieren auf dem VDI Wärmeatlas [7.6.1] bzw. auf den Ausführungen von Stephan [7.6.18] und Preußner [7.6.19] und ist im Anhang A4 näher erläutert.

Tabelle 7.8: Wärmeübertragung während der Vorwärmung, Verdampfung und Überhitzung des Edukts

	Wärmeaustauscher	Nu-Zahl	WÜ-Koeffizient [W/m ² K]	Wärmestrom [W]	Fläche [cm ²]
Vorwärmung	Spirale	10,0	1760	160	47,4
Verdampfung	Spirale / Rohr-WT	-	18528	866	42,2
Überhitzung	Rohr-WT (aufwärts)	19,8	172	92	15,0
Überhitzung	Rohr-WT (abwärts)	12,0	173	226	28,2
Überhitzung	Horizontale Rohre	7,1	152	106	37,7

In der Abbildung 7.6 sind die Reformerwirkungsgrade in Abhängigkeit von der Leistung des Reformerproduktgases dargestellt. Die Leistung des Reformerproduktgasstroms wird durch den unteren Heizwert des Wasserstoffs berechnet. Da in den beiden CO Konvertierungsstufen der Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas bis auf 0,2 Vol.-% reduziert wird und dabei im Molenvverhältnis 1:1 Wasserstoff gebildet wird, wird bei der chemischen Reformerproduktgasleistung sowohl der Wasserstoff-, als auch der Kohlenmonoxidemolenstrom berücksichtigt.

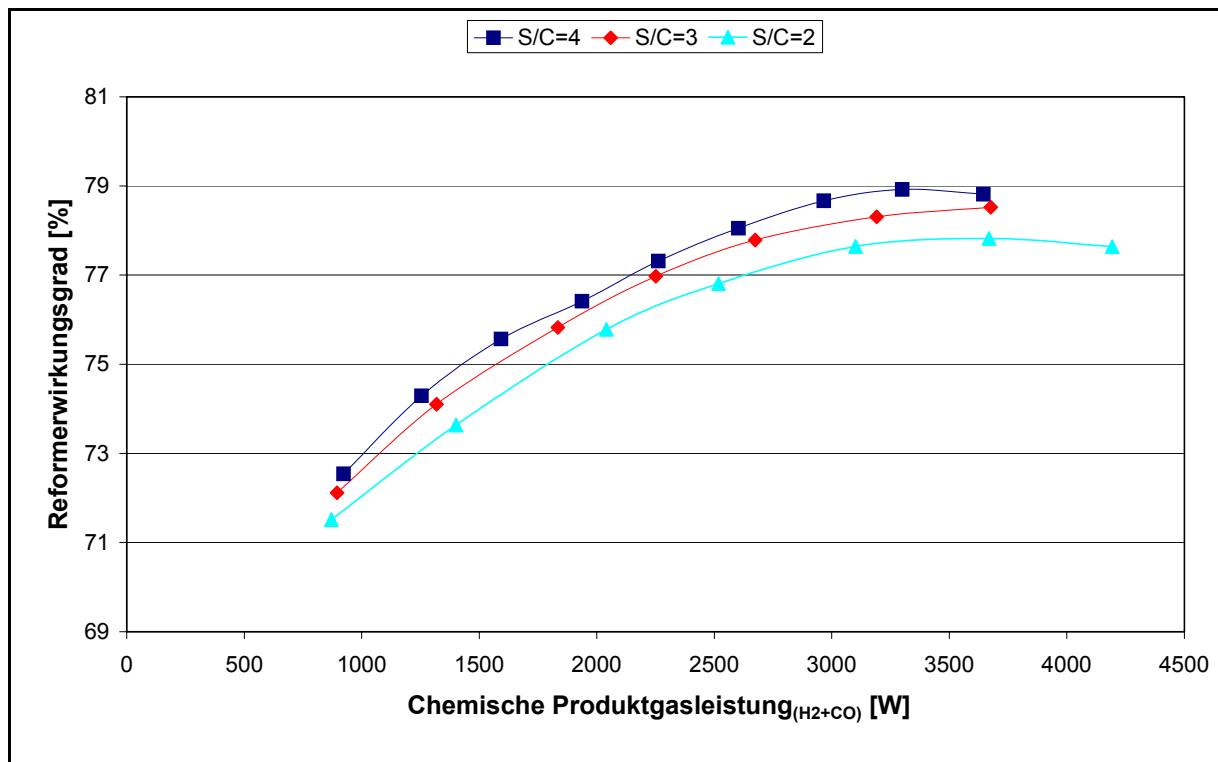


Abbildung 7.6: Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Leistung des Reformerproduktgases bei verschiedenen S/C-Verhältnissen; $p = 1,5 \text{ bar}$; $T = 700^\circ\text{C}$

Infolge des Druckverlustes der verschiedenen Prozessschritte zur Wasserstofferzeugung eines Brennstoffzellen-BHKW's findet die Kondensation des Wasserdampfes im Produktgas auf einem niedrigeren Temperaturniveau statt als die Verdampfung der Edukte. Somit kann die latente Wärme des Produktgases nicht für die Verdampfung der Edukte eingesetzt werden. Deswegen kann nur ein geringer Anteil dieser latenten Wärme für die Vorwärmung der flüssigen Eduktkomponenten Wasser und Ethanol genutzt werden. Aus diesem Grund werden die latenten Wärmen bei der Wirkungsgradberechnung nicht berücksichtigt. Die folgende Formel zeigt die Definition des Reformerwirkungsgrads:

$$\eta = \frac{P_{R,chem} + Q_{R,s} + Q_{A,s}}{P_{Ref,chem} + P_{Br,chem}} \quad (\text{Gl. 7.7})$$

Als Aufwand wird die chemische Energie des Reformereingangs ($P_{Ref,chem}$) und des Brennerstroms ($P_{Br,chem}$) angesehen. Während der Nutzen durch die chemischen Energie des Reformerproduktgases ($P_{R,chem}$), dessen sensible Wärme ($Q_{R,s}$) und die des Brennerabgases ($Q_{A,s}$) definiert wird. Ebenso wie beim Reformerproduktgas wird die chemisch gebundene Energie der Eduktströme mit den unteren Heizwerten (H_u) berechnet. Bei den Wirkungsgradverläufen der verschiedenen S/C-Verhältnisse wird deutlich, dass sich die Wirkungsgradzunahme mit zunehmendem Produktgasstrom verringert. Ein Grund dafür liegt bei den sich verringenden Oberflächenverlusten bei zunehmender Reformerleistung. Die Temperatur auf der senkrechten Isolieroberfläche variierte bei einer konstanten Reformierungstemperatur von 700°C um maximal 9 K. Auf den waagerechten Oberflächen ist die

Temperaturdifferenz noch geringer, so dass die Wärmeverluste bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ im Leistungsbereich von 800 bis 3300 W zwischen 100 und 121 W variieren. Bei Vervielfachung der Reformerproduktgasleistung wirkt sich dieses Verhalten deutlich auf den Gesamtwirkungsgrad aus. Die Berechnung der Wärmeverluste über die Isolierungsoberflächen des Reformers erfolgt nach Churchill [7.6.2+7.6.3] und ist im Anhang A6 dargestellt.

Der Einfluss der S/C -Variation auf den Reformerwirkungsgrad wird beim direkten Vergleich der drei Kurvenverläufe offensichtlich. Bei identischer Produktgasleistung nimmt der Wirkungsgrad mit wachsendem S/C um 0,5% zu. Dabei ist die Wirkungsgradzunahme fast unabhängig von der jeweiligen Reformerproduktgasleistung. Die höhere Verdampfungsleistung, die infolge des höheren Wasseranteils im Eduktstrom bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ benötigt wird, zeigt kaum Auswirkungen auf den Wirkungsgrad, da sich die zusätzliche Leistung im Reformerproduktgas wieder findet.

Bei hohen Reformerproduktgasleistungen nähert sich der Wirkungsgrad einem Maximum bzw. sinkt nach Überschreiten dessen sogar geringfügig ab. Beim niedrigeren Wassergehalt im Eduktstrom ist es möglich, die Produktgasleistung des Reformers auf 3600 W zu steigern, bevor der Wirkungsgrad absinkt. Bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ liegt das Maximum bei etwa 3300 W. Der Grund für das Absinken des Wirkungsgrads ist bei hohen Brennerleistungen die nicht mehr ausreichende Fläche des Brennerrohrs. Dadurch kann die Abgaswärme nicht mehr in dem benötigten Maße auf die Reformerzone übertragen werden. Damit sich am Austritt der Katalysatorschüttung noch die gewünschte Temperatur einstellt, muss die Brennerleistung erhöht werden. Dies hat zur Folge, dass die Abgastemperatur am Brenneraustritt zunimmt und dadurch die Wärmeleitungsverluste über die Abgasrohre zunehmen. Ein weiterer Grund für das Absinken des Wirkungsgrads nach dem Überschreiten des Leistungsmaximums liegt darin, dass die Eintrittstemperatur des Eduktstroms in die Katalysatorschüttung abnimmt. Dies hat zur Folge, dass es zur vermehrten Bildung von unerwünschten Kohlenwasserstoffen (Ethen, Acetaldehyd) kommt, was zu einer Verringerung der Wasserstoffausbeute im Reformerproduktgas führt.

Den Einfluss der Reformierungstemperatur auf den Wirkungsgrad bei unterschiedlichen S/C -Verhältnissen ist in der Abbildung 7.7 dargestellt. Bei diesen Versuchsreihen ist zwar der Volumenstromdurchfluss am Schwebekörperdurchflussmesser konstant, aber wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung des Reformereduktstroms variiert die Ethanolzufuhr im Reformer. Aus diesem Grund sind die Wirkungsgradverläufe der drei Messreihen nicht direkt miteinander zu vergleichen. Generell ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur besonders bei $S/C = 2$ und $3 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ eine deutliche Wirkungsgradsteigerung zu erreichen ist. Dies liegt daran, dass sich bei geringen S/C -Werten und niedrigen Reformierungstemperaturen der Gasvolumenstrom im trockenen Produktgas bedeutsam verringert. Dementsprechend wird auch der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidstrom geringer und somit werden bei niedrigen Temperaturen geringere chemische Produktgasleistungen erreicht. Tendenziell ist weiterhin erkennbar, dass im Temperaturbereich bis 750 °C der Wirkungsgrad deutlich zunimmt und oberhalb von 750 °C eine Wirkungsgradabnahme erfolgt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die optimale Temperatur bei der Ethanolreformierung für diesen Reformertyp im Bereich von 750 °C liegt.

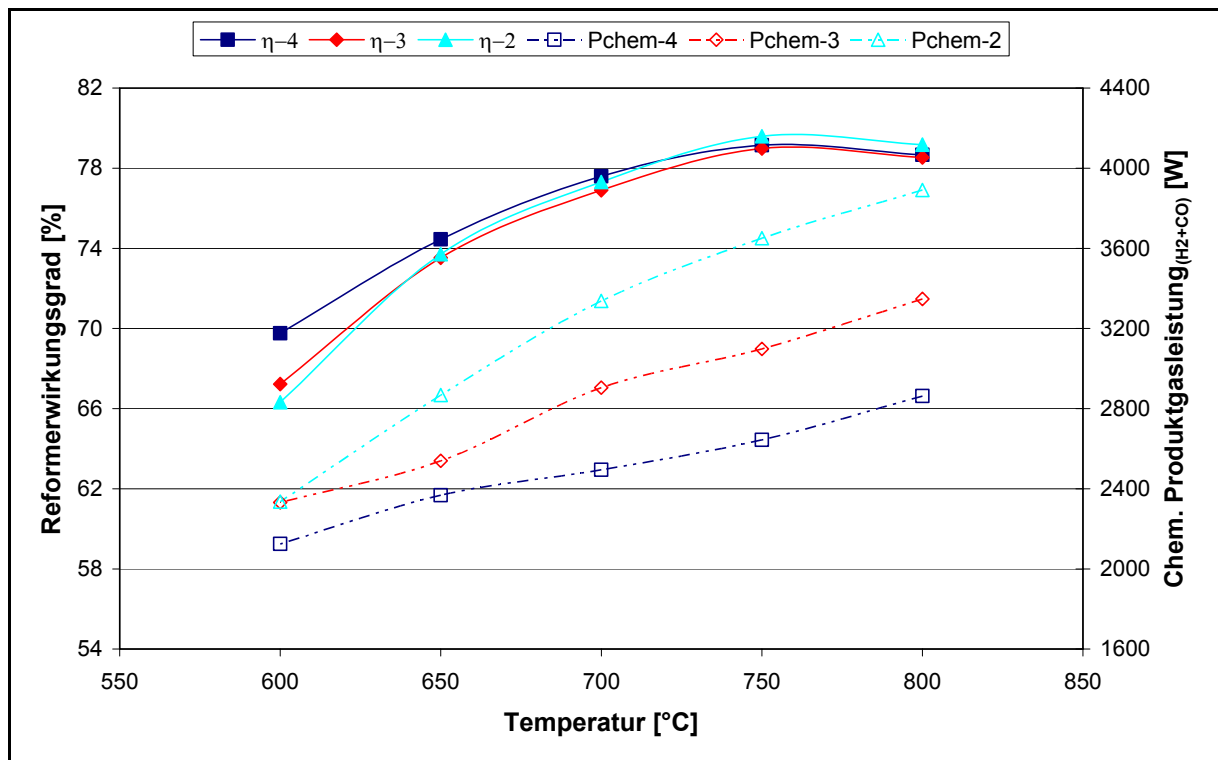


Abbildung 7.7: Wirkungsgrad und chemische Energie des Produktgases in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur bei verschiedenen S/C-Verhältnissen; $p = 1,5$ bar

Die Enthalpieströme, die für eine Bilanzierung des Gesamtreformersystems charakteristisch sind, und die intern zwischen dem Brenner und Reformer übertragenen Wärmeströme sind in der nachfolgenden Abbildung 7.8 für die beiden Fälle $S/C = 2$ und $4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$ bei einer Reformiertemperatur von 700°C aufgeführt.

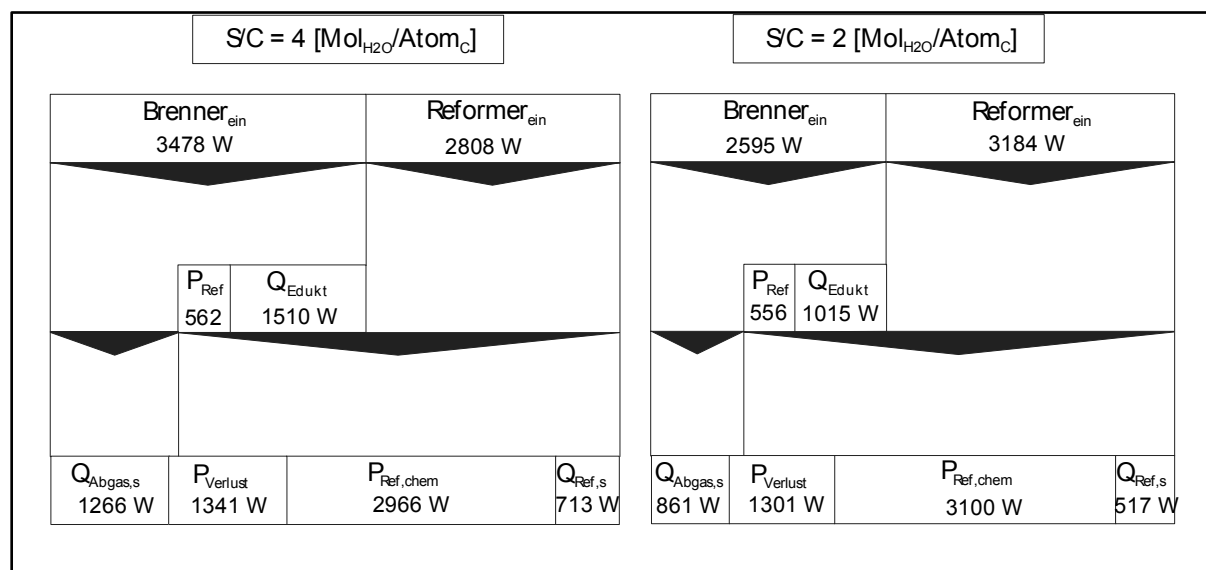


Abbildung 7.8: Sankey Diagramm des Dampfreformers für 2 Betriebszustände; $T_{\text{Ref}} = 700^\circ\text{C}$; $p = 1,5$ bar

Der durch Wasserstoff und Kohlenmonoxid chemisch gebundene Enthalpiestrom im Reformerproduktgasstrom beträgt 2966 W bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ bzw. 3100 W bei $S/C = 2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$. Die Enthalpieströme für die Eduktvorwärmung (Q_{Edukt}) und für die eigentliche Reformierreaktion (P_{Ref}) werden intern vom Brenner auf die Reformerzone übertragen. Sie werden somit bei der Wirkungsgradberechnung gemäß Gleichung 7.5 nicht berücksichtigt. Infolge des hohen Wasseranteils im Eduktstrom wird für die Vorwärmung des Eduktstroms bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ ein Drittel mehr an Leistung benötigt. Dieser Umstand wird bei der Betrachtung der dem Brenner zugeführten Leistung deutlich, die bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ um 40% höher ist. Die zur Reformierreaktion vom Brenner bereitgestellte Leistung ist dagegen bei beiden Betriebsfällen ungefähr gleich groß.

Die sensible Wärme des Abgasstrom ($Q_{\text{Abgas,s}}$) ist bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ um den Faktor 1,5 bzw. des Reformerproduktgasstroms um den Faktor 1,38 höher gegenüber $S/C = 2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$. Die Verlustleistung beinhaltet alle bei der Wirkungsgradberechnung nicht berücksichtigten Energieströme. Darunter sind sowohl die Verlustwärmeströme durch freie Konvektion über das Reformergehäuse und durch Wärmeleitung an den Anschlussverrohrungen, als auch der chemisch gebundene Enthalpiestrom des Methans im Reformerproduktgas. Das Verhältnis zwischen der Summe der sensiblen Wärmeströme und den übrigen, aus dem Bilanzraum austretenden Enthalpieströme zeigt, wie entscheidend es für einen hohen Reformierwirkungsgrad ist, diese Enthalpieströme bei der Eduktvorwärmung im Reformer bzw. im Brenner zu nutzen.

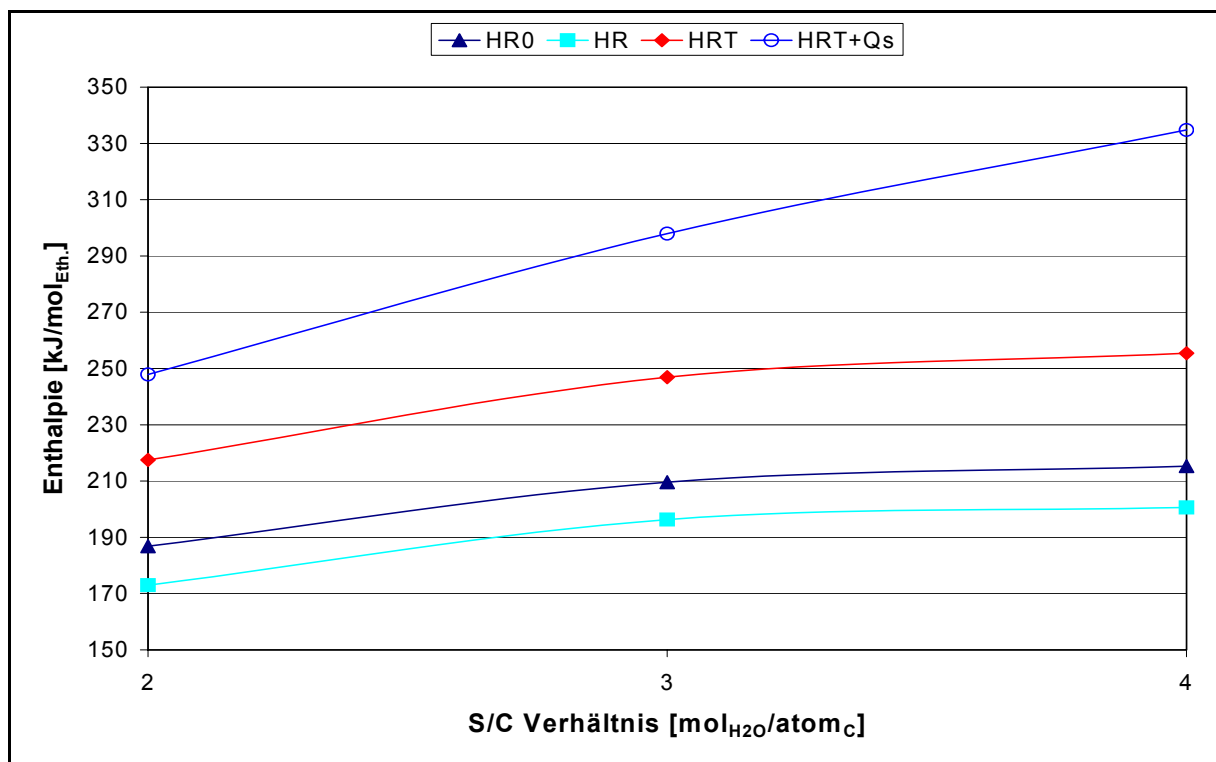


Abbildung 7.9: Standardreaktionsenthalpie und Reaktionsenthalpie bei der Produktgaszusammensetzung bei $T = 700^\circ\text{C}$; Produktgasleistung $P = 3,1 - 3,15 \text{ kW}$

Den Unterschied zwischen der Standardreaktionsenthalpie (HR_0 ; 298,15 K, $p=1,013 \text{ bar}$) und der Reaktionsenthalpie der tatsächlichen Produktgaszusammensetzung bei der Dampfpreformierung bei $T=700^\circ\text{C}$ zeigt die Abbildung 7.9. Die Reaktionsenthalpie (HR) berechnet sich nach der Gleichung 7.1,

wobei die molaren Wärmekapazitäten der Eduktkomponenten und Produktgaskomponenten mit dem im Anhang A1 dargestellten, Polynom und den dazugehörigen Virialkoeffizienten berechnet werden [7.6.5 + 7.6.6].

Die Standardreaktionsenthalpie übertrifft die Reaktionsenthalpie um ca. 8 %, wobei die Reaktionsenthalpie bei $S/C=2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_{\text{C}}$ größenmäßig den Wert der Standardreaktionsenthalpie für die eigentliche Reformierungsreaktion, gemäß Gl. 3.3, aus Kapitel 3 erreicht. Diese beiden Kurvenverläufe sind relativ theoretische Betrachtungen für die Reaktionsenthalpie, die in der Reformierzone benötigt wird. Um eine exakte Aussage treffen zu können, welche Wärme der Katalysatorschüttung durch den Porenbrenner zugeführt werden muss, ist es erforderlich, den ablaufenden Prozess im Reformer detaillierter zu betrachten und die Eintrittstemperatur in den Reformer zu berücksichtigen. Dafür wird die Gesamtenthalpie ($\text{HRT} + \text{Q}_s$) unterteilt in die Reaktionswärme (HRT) bei der Reaktionstemperatur gemäß der Gleichung 7.2 und der sensiblen Wärme, die dem Eduktstrom in der Reformierzone während des Durchströms der Katalysatorschüttung zugeführt wird.

Abbildung 7.10 zeigt die Aufteilung der Enthalpieströme zwischen Porenbrenner und Wärmeaustauscher (Q-WT) zur Eduktvorwärmung und -verdampfung und zwischen Porenbrenner und Reformer (H-Ref) zur Bereitstellung der endothermen Reaktionswärme einschließlich der sensiblen Wärme für die Aufwärmung des Reformergasstroms von der Schüttungseintrittstemperatur bis zur Reaktionstemperatur.

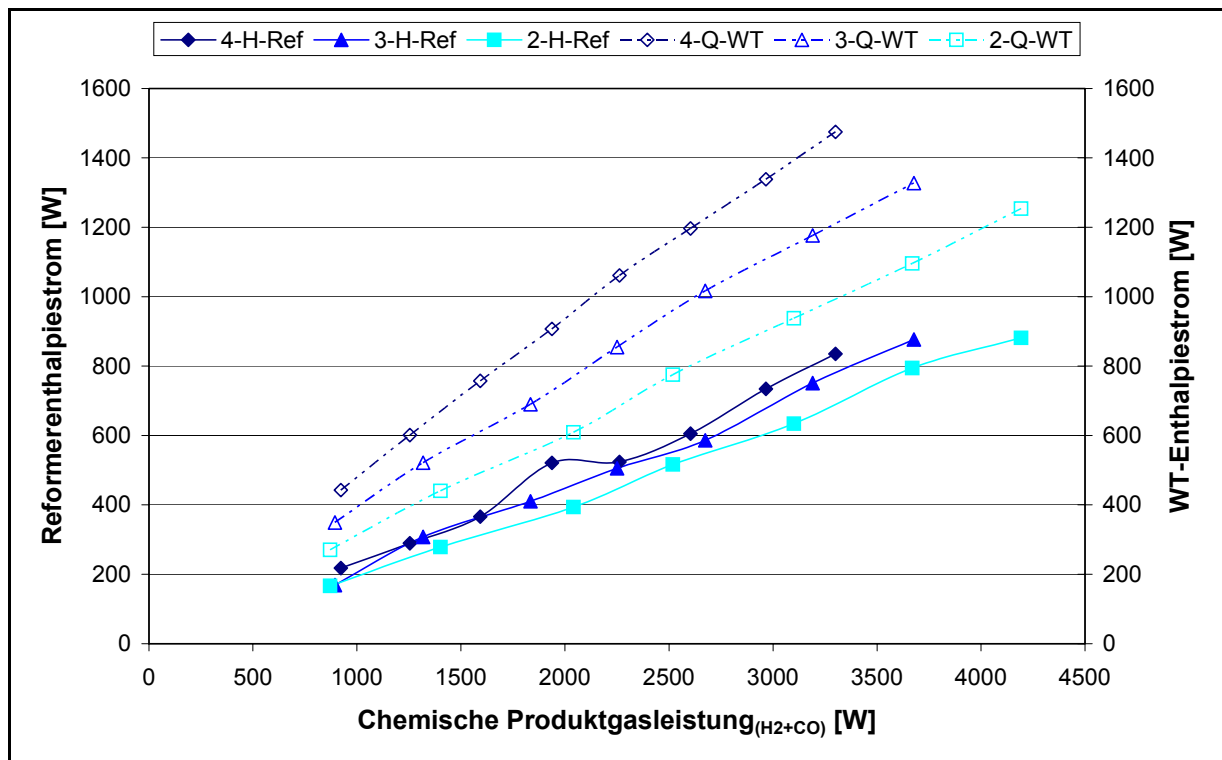


Abbildung 7.10: Reformierenthalpiestrom und Enthalpiestrom zur Edukterwärmung bei unterschiedlichen S/C-Verhältnissen in Abhängigkeit von der chemischen Reformierproduktgasleistung

Es wird deutlich, dass für die Eduktvorwärmung und -verdampfung im hohen Leistungsbereich vom Brenner im Vergleich zur eigentlichen Reformierleistung eine um den Faktor 1,45 bis 1,75 höhere Leistung übertragen werden muss.

Die Wärmeübertragung vom Brenner auf den Ringspalt der Reformierzone erfolgt durch zwei voneinander unabhängigen physikalische Mechanismen: durch Strahlung und durch erzwungene Konvektion. Der Wärmestrom, der durch Strahlung vom Brenner auf die Katalysatorschüttung übertragen wird, kann direkt aus den Oberflächentemperaturen des Porenkörpers (PK) und des Reaktorrohrs (RR) berechnet werden. Dabei wird die Strahlungswärme mit Hilfe des Stephan-Boltzmann Gesetzes berechnet:

$$\dot{Q}_{PK-RR} = \frac{\sigma \cdot \varepsilon_{PK} \cdot \varepsilon_{RR} \cdot A_{PK}}{1 - (1 - \varepsilon_{PK})(1 - \varepsilon_{RR})\varphi_{PK-RR}\varphi_{RR-PK}} \cdot \left[\left(\frac{T_{PK}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{RR}}{100} \right)^4 \right] \quad (\text{Gl. 7.8})$$

Neben dem Strahlungsenergiefluss vom Porenbrenner auf den Reaktor wird bei der Berechnung auch die wechselseitige Reflexion zwischen Reaktorrohr und Porenkörper berücksichtigt. Die Einstrahlzahlen φ_{12} und φ_{21} werden durch die Geometrie – zwei konzentrisch zueinander angeordnete Zylinder – bestimmt [7.6.12]. Die Beziehungen für die Berechnung der Einstrahlzahlen sind im Anhang A 5 dargestellt.

Die Strahlungswärme (Q_{Str}) und der konvektiv auf den Katalysatorringspalt übertragene Wärmestrom (Q_{Kon}) sind in der Abbildung 7.11 in Abhängigkeit von der chemischen Reformierproduktgasleistung dargestellt.

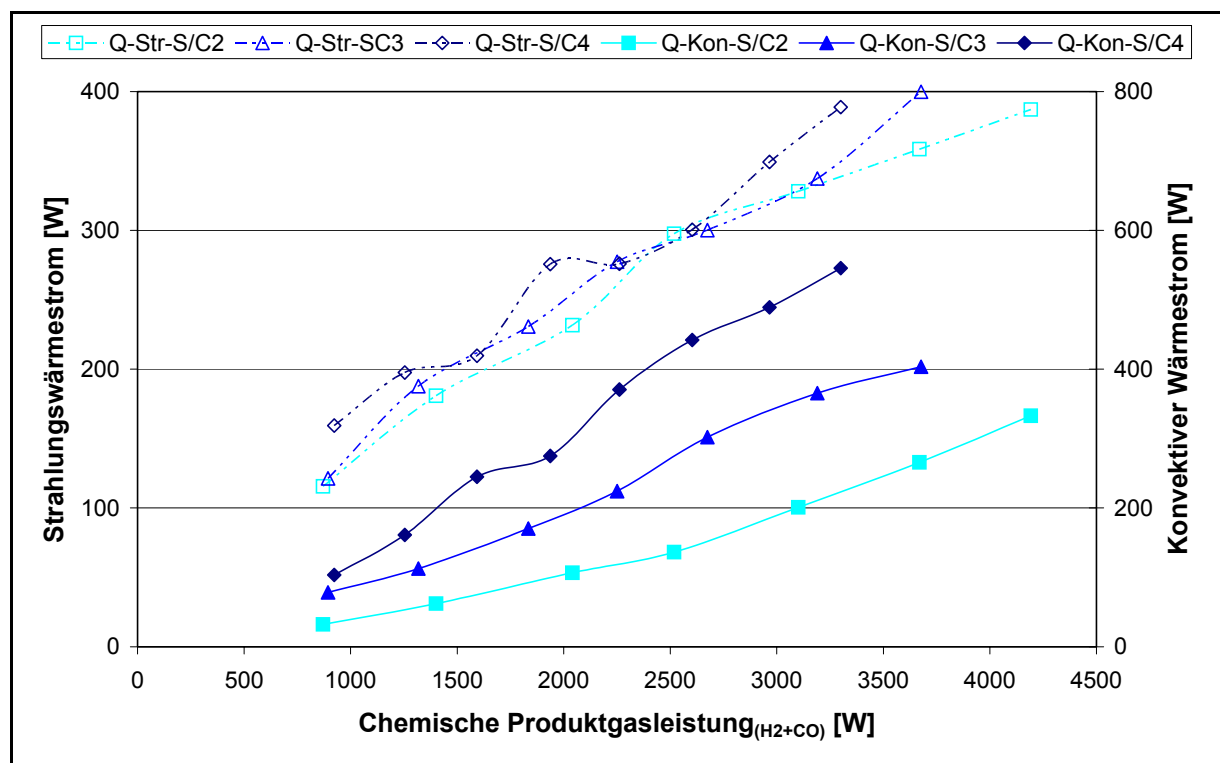


Abbildung 7.11: Konvektiver und durch Strahlungsaustausch übertragener Wärmestrom auf die Reformierzone

Die dazugehörigen Temperaturen des Porenkörpers und des inneren Ringspaltrohrs in Abhängigkeit von der chemischen Leistung des Reformerproduktgasstroms sind in der Tabelle 7.9 aufgeführt. Außerdem sind in der Tabelle der Konvektive und der durch Strahlung übertragene Wärmestrom dargestellt. Die Wärmeströme sind auf die drei Reformerzonen oben, mitte und unten aufgeteilt.

Tabelle 7.9: Brenntemperaturen, Konvektiver Wärmestrom und Wärme, die durch Strahlungsaustausch vom Porenkörper auf das innere Reaktorrohr übertragen wird

Messung	P _{Ref chem} , [W]	Q _{Str, o} [W]	Q _{Str, m} [W]	Q _{Str, u} [W]	Q _{Kon.} [W]	T _{PK-O} [°C]	T _{PK-M} [°C]	T _{PK-U} [°C]	T _{R-O} [°C]	T _{R-M} [°C]	T _{R-U} [°C]
T700-41	923	61	17	81	58	780	870	800	722	858	725
T700-42	1254	71	24	103	91	795	910	827	730	895	737
T700-43	1593	78	24	107	156	808	945	840	738	931	750
T700-44	1937	91	41	143	245	820	963	868	740	940	753
T700-45	2262	90	52	134	255	830	980	882	754	952	780
T700-46	2603	110	64	126	305	850	1000	900	760	967	810
T700-47	2966	138	77	134	385	874	1023	923	766	985	833
T700-48	3300	144	84	160	446	885	1040	945	775	1000	842
T700-31	894	41	19	61	48	782	917	820	744	905	769
T700-32	1318	67	27	94	120	805	928	859	745	912	786
T700-33	1834	66	48	117	180	815	945	882	758	917	795
T700-34	2251	94	61	122	228	840	960	901	762	925	815
T700-35	2674	93	63	144	286	841	973	919	765	938	820
T700-36	3190	122	74	142	414	865	985	933	769	945	840
T700-37	3677	151	77	172	477	895	993	954	783	952	845
T700-21	871	39	7	69	51	794	930	849	759	926	795
T700-22	1401	66	24	92	98	823	934	865	768	920	795
T700-23	2041	75	56	101	162	832	946	885	770	913	812
T700-24	2518	110	75	113	219	863	952	902	777	908	823
T700-25	3101	128	84	117	306	880	965	918	783	917	840
T700-26	3669	143	80	136	436	895	971	932	790	926	843
T700-27	4193	132	86	169	494	900	982	960	805	935	855

Bei den Verläufen der Wärmeströme, die in Folge von Strahlung vom Porenbrenner auf die Katalysatorschüttung übertragen werden, ist zu erkennen, dass sich im mittleren Bereich des Porenbrenners die Zone befindet, in der die niedrigste Strahlungsenergie übertragen wird. Dieses Phänomen resultiert aus den hohen Temperaturen des Ringspaltrohrs im mittleren Bereich. Zwar ist dort auch die Porenkörpertemperatur am höchsten, aber der Temperaturgradient zwischen diesen beiden Stellen in der Mitte ist im Vergleich zu oben und unten am geringsten. Da an den beiden Enden des Porenkörpers ein nicht zu vernachlässigender Wärmestrom auf den Reaktorboden bzw. auf den Brennerdeckel übertragen wird, entsteht auf der Oberfläche des Porenkörpers zwischen den beiden Enden und der mittleren Zone ein Temperaturgradient von 100 – 150 K. Der größte Wärmestrom wird im unteren Bereich der Katalysatorschüttung durch Wärmestrahlung übertragen. Im Eintrittsbereich der Katalysatorschüttung ist – bedingt durch die hohe Wasserstoffausbeute – dort der für die endotherme Reformierreaktion benötigte Wärmestrom am höchsten. Außerdem liegt die Eintrittstemperatur des Eduktstroms um 70 – 150 K unterhalb der Austrittstemperatur, so dass dort die größte Temperaturzunahme des Reformergasstroms erfolgt. Des Weiteren wird durch den großen Temperaturgradienten zwischen Spiralrohrwärmeaustauscher und Brennerrohrwand unten durch Wärmeleitung Wärme aus dem Wandbereich in den Reaktorboden transportiert. Dadurch befindet sich

die Temperatur des unteren Wandbereichs auf einem niedrigeren Niveau als im Vergleich zur oberen und insbesondere zur mittleren Zone der Brennerwand.

Bei den herkömmlichen Röhrenreformern erfolgt die Wärmeübertragung vom Brenner auf die Reformerzone hauptsächlich durch Strahlung. Bei seitenbefeuerten Reformern ist es vorrangig die Festkörperstrahlung, während es bei decken- und bodenbefeuerten Systemen hauptsächlich die Flammstrahlung ist. Bei dem Ringspaltreformer dagegen wird ein beträchtlicher Teil der Wärme durch Konvektion übertragen. Das Verhältnis zwischen Strahlungs- und konvektiven Anteil variiert in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis und der Reformerproduktgasleistung im Bereich von 40:60 bis 80:20.

Die beiden Abbildungen 7.12 und 7.13 zeigen die Temperaturprofile auf der Porenkörperoberfläche (PK), der Brennergehäusewandung (BW) und der Katalysatorschüttung (KS) bei unterschiedlichen Reformerleistungen bzw. bei verschiedenen Reformierungstemperaturen.

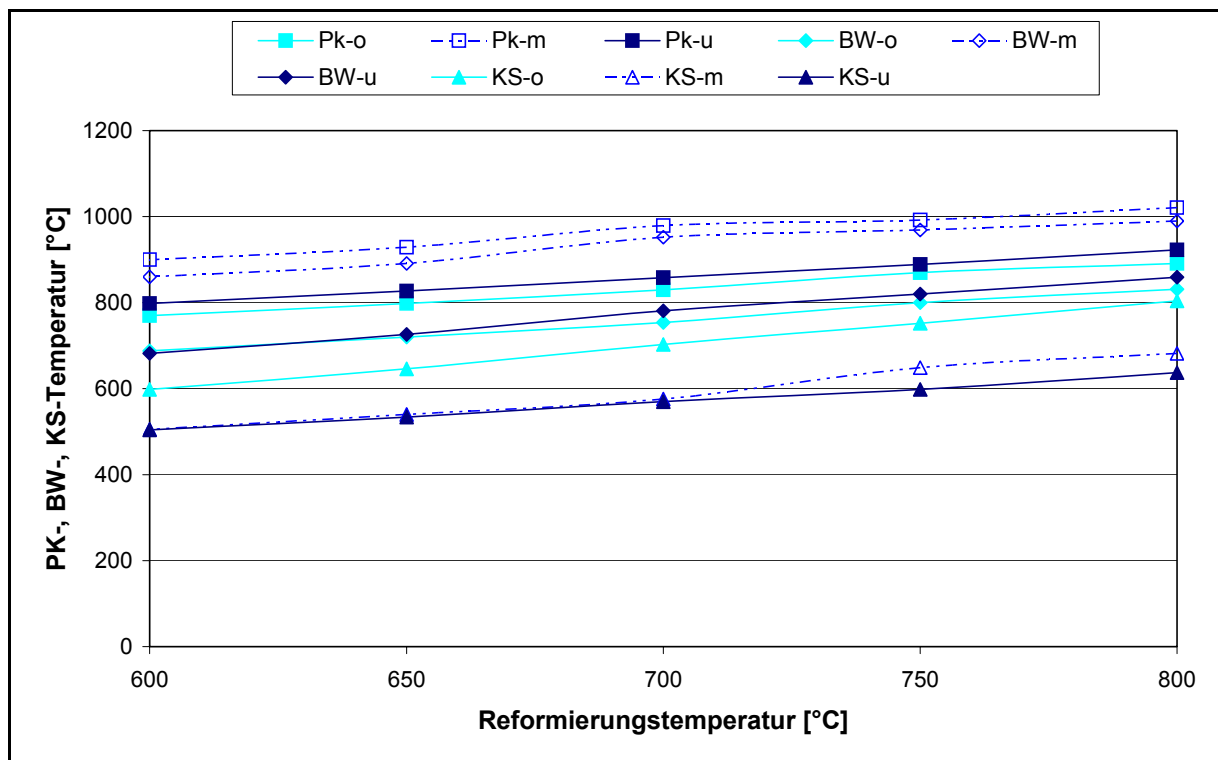


Abbildung 7.12: Temperaturprofil des Porenkörpers, der Brennerwand und der Katalysatorschüttung in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur; S/C = 4 mol_{H₂O}/atom_C; T = 700°C

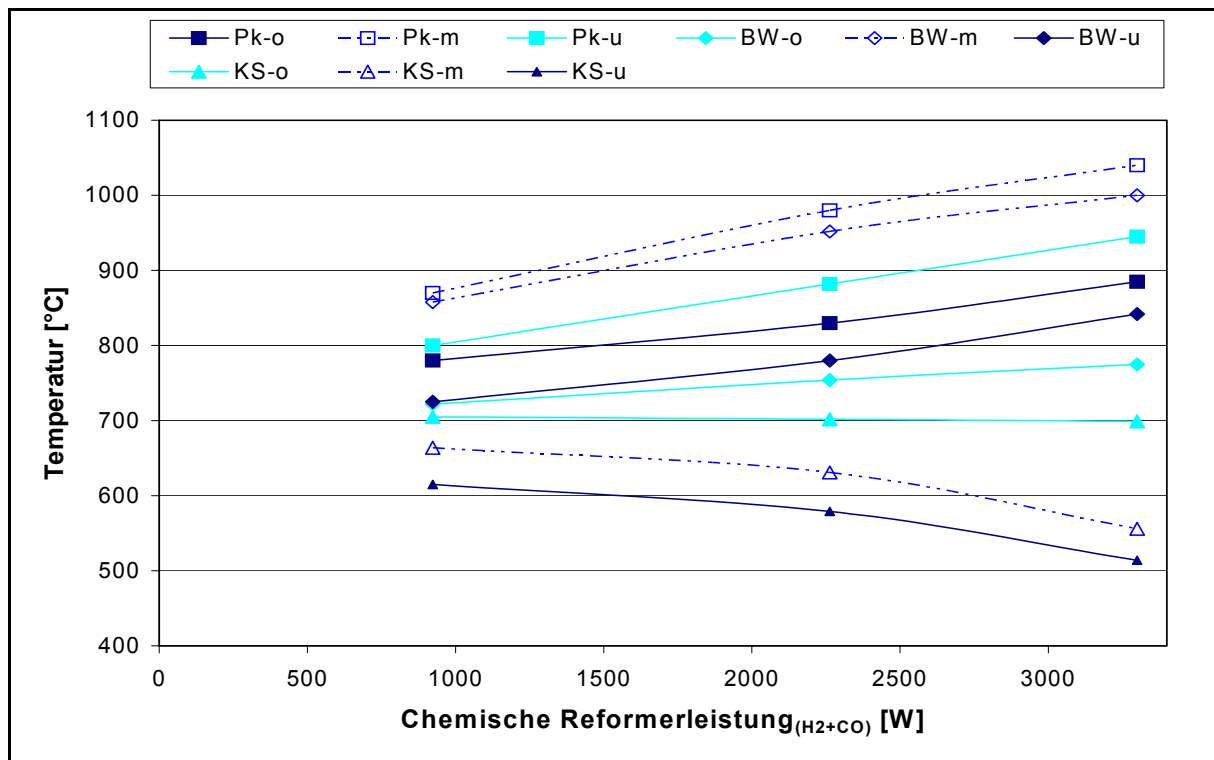


Abbildung 7.13: Temperaturprofil des Porenkörpers, der Brennerwand und der Katalysatorschüttung in Abhängigkeit von der chemischen Leistung; $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atomC}$; $T = 700^\circ\text{C}$

Die niedrige Temperatur im oberen Bereich des Porenkörpers ist ein Hinweis darauf, dass die Brennstoffaufteilung über die Porenkörperlänge nicht homogen ist. Obwohl im Vergleich zu oben durch den Spiralwärmeaustauscher im Reaktorboden im unteren Bereich des Porenkörpers mehr Wärme abgezogen wird, sind die Temperaturen im unteren Bereich des Porenkörpers höher. In Folge des hohen Impulses des Brennstoffstroms in den Kapillarröhrchen ist im unteren Bereich die Brennstoffvolumenstromdichte am höchsten. Für die optimale Betriebsweise des Reformers ist der Umstand der inhomogenen Brennstoffzufuhr im Porenbrenner in axiale Richtung nicht von großer Bedeutung, da im oberen Drittel der Schüttung, sowohl für die sensible Wärme des Reformerproduktgases als auch für die eigentliche Reaktionswärme die geringste Wärmestromdichte über die Reaktorlänge benötigt wird.

Die molare Zusammensetzung des feuchten Reformerproduktgasstroms zeigt die Abbildung 7.14. Im Temperaturbereich von 600 bis 800 °C steigt der Wasserstoffgehalt von 36 auf 42 mol-% bei gleichzeitiger Verringerung des Wasser- und Methangehaltes im Produktgas an. Beim Vergleich der Messwerte des Dampfreformers mit den Versuchsdaten des Nickelkatalysators bei dem in Kapitel 4 aufgeführten Katalysatorscreening wird deutlich, dass die Produktgaszusammensetzung maximal um 0,5 Vol.-% abweicht.

Dies ist ein Indiz dafür, dass entsprechend den Auslegungswerten des Reformers keine Auslastung des Katalysatormaterials bezüglich der Raumgeschwindigkeit erfolgt. Die Limitierung und somit die Dimensionierung des Reformers wird demnach von der Wärmeübertragung des Brenners an den Reformer bestimmt.

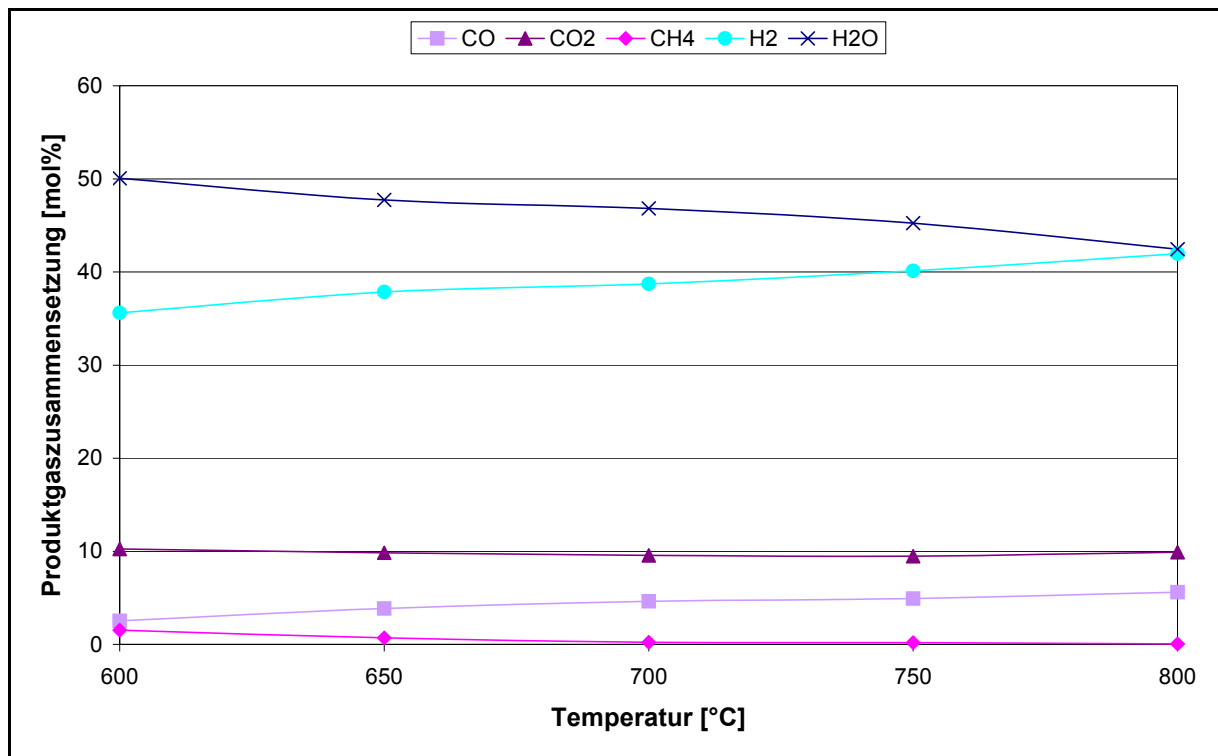


Abbildung 7.14: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur; S/C = 4 molH₂O/atomc

Abbildung 7.15 zeigt die direkte Abhängigkeit zwischen der Reformerproduktgasleistung und der Brennstoffleistung des Porenbrenners bei unterschiedlichen S/C-Verhältnissen.

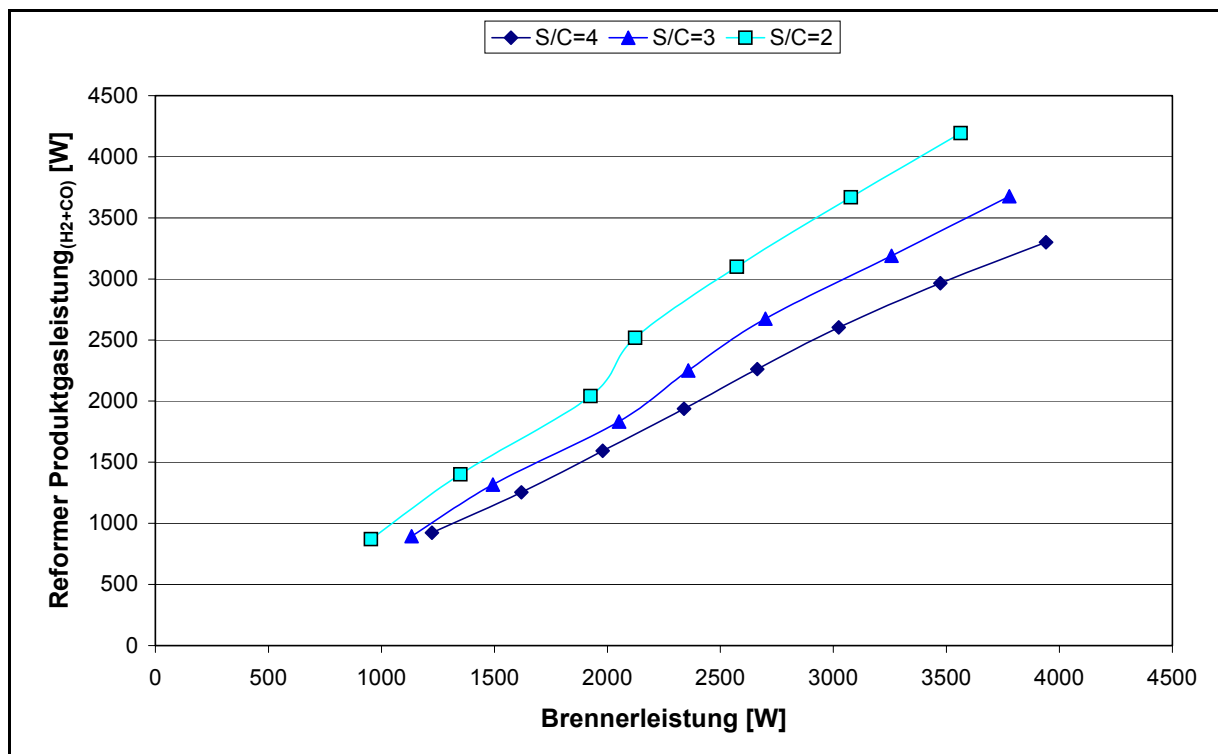


Abbildung 7.15: Reformerproduktgasleistung in Abhängigkeit von der Porenbrennerleistung

Während im Bereich von 800 Watt Reformerverleistung die Brennerleistung zwischen $S/C = 2$ und $4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_\text{C}$ von 700 auf 1200 W ansteigt, liegt der Leistungsanstieg des Porenbrenners bei hohen Reformerverproduktgasleistungen von 3300 W bei ungefähr 1900 W. Die Brennerleistung bei verschiedenen S/C -Verhältnissen nimmt somit relativ kontinuierlich mit ansteigender Reformerverleistung zu. Die Hauptursache für diese fast lineare Abhängigkeit ist der mit steigendem S/C -Verhältnis anwachsende Wassergehalt im Eduktvolumenstrom, der mittels Brennerleistung verdampft und vorgeheizt werden muss.

Experimenteller Versuch zur Ermittlung der Wärmeleitung in der Schüttung:

Zur Bestimmung der radialen eindimensionalen Wärmeleitung in einer nicht durchströmten Festbettschüttung ist einem Ringspaltrohr von außen mit einer elektrischen Heizung Wärme zugeführt worden. Bei der stationären Versuchsdurchführung sind auf der Außen- und Innenwand des Hohlzylinders die Temperaturen gemessen worden. Damit sich eine eindimensionale radiale Wärmeleitung in der Ringspalterschüttung ausbildet, sind die Stirnflächen mit Isoliermaterial versehen, wodurch eine Ausbildung eines Wärmestroms in axialer Richtung vermieden wird. Die Isolierung des Rohres erfolgt mit einer 150 mm starken Mineralfaserwolle ($\lambda = 0,7 \text{ W/mK}$). Das bei diesem Versuch verwendete Schüttgut besteht aus kugelförmigen Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm. Das Material der Kugeln ist $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$. In Abbildung 7.16 ist schematisch der Versuchsaufbau für die Temperaturmessung auf der Außen- und Innenwand des Ringspaltrohrs dargestellt.

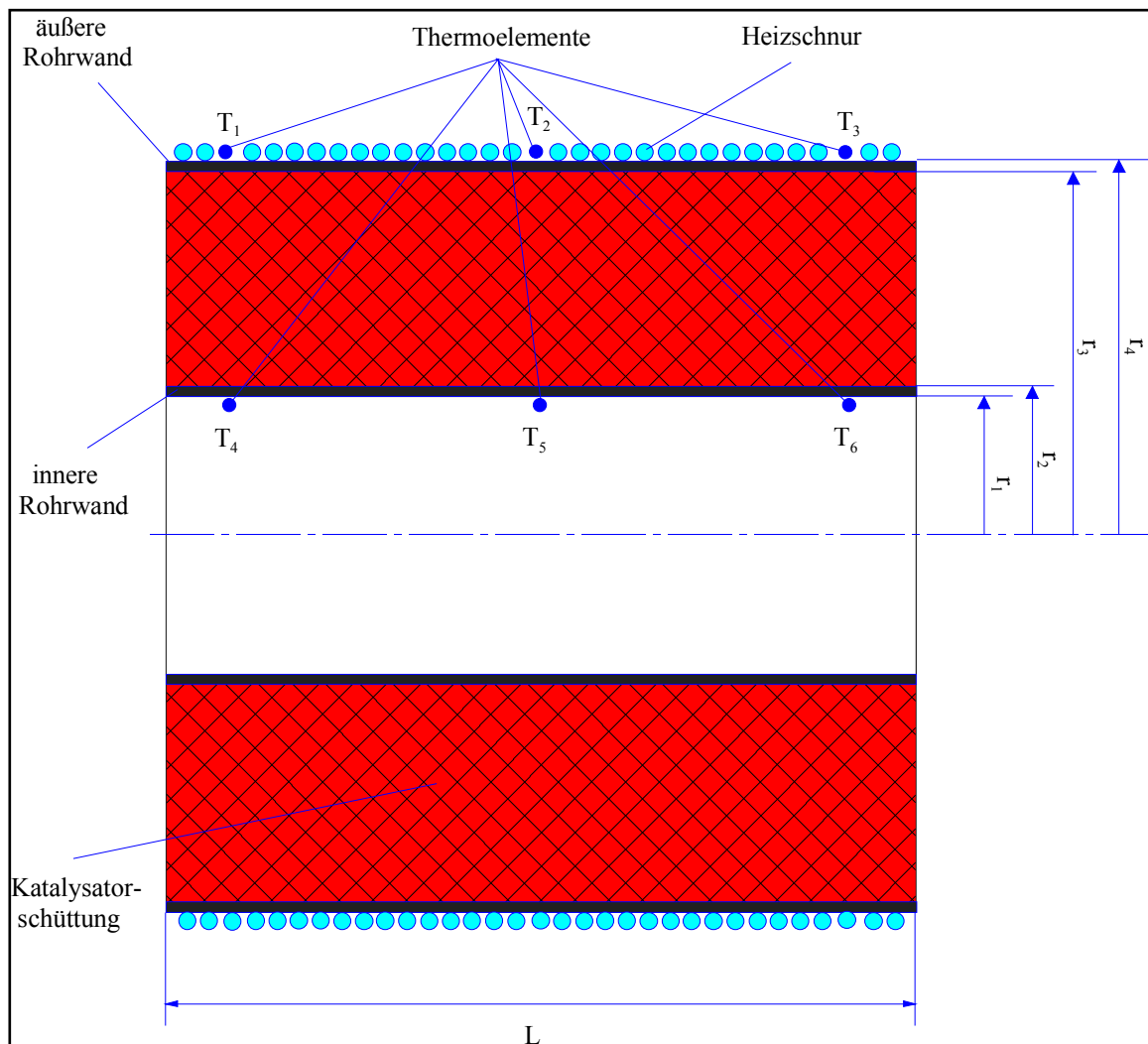


Abbildung 7.16: Versuchsaufbau zur Messung der Wärmeleitung in einer Kugelschüttung

Das Rohrwandmaterial ist aus hitzebeständigem Edelstahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4828 gefertigt. Die temperaturabhängigen Wärmeleitungskoeffizienten des Rohrmaterials basieren auf Tabellenwerten des

Herstellers. Bei der Versuchsdurchführung wird mit der Messdatenerfassung solange gewartet, bis sich ein stationärer Zustand und ein konstantes Temperaturprofil in der Schüttung eingestellt hat. Die Temperatur und die Leistung werden in einem definierten Zeitintervall von 3200 Sekunden aufgenommen. Die gesamte Energiezufuhr beträgt 0,081 kWh (= 92,3 Watt). Die Wärmeverluste durch freie Konvektion über die Isolierung des Ringspaltrohrs sind nach Gleichungen von Churchill [7.6.2] mit der Randbedingung konstanter Wandtemperatur mit einem Wert von 4,5 Watt berechnet worden. Die Wärmeverluste über die beiden Stirnflächen zusammen ergeben 2,6 Watt und betragen weniger als 3% der insgesamt zugeführten Leistung. Aus dem Grund wird die axiale Wärmeleitung bei der Messwertauswertung vernachlässigt.

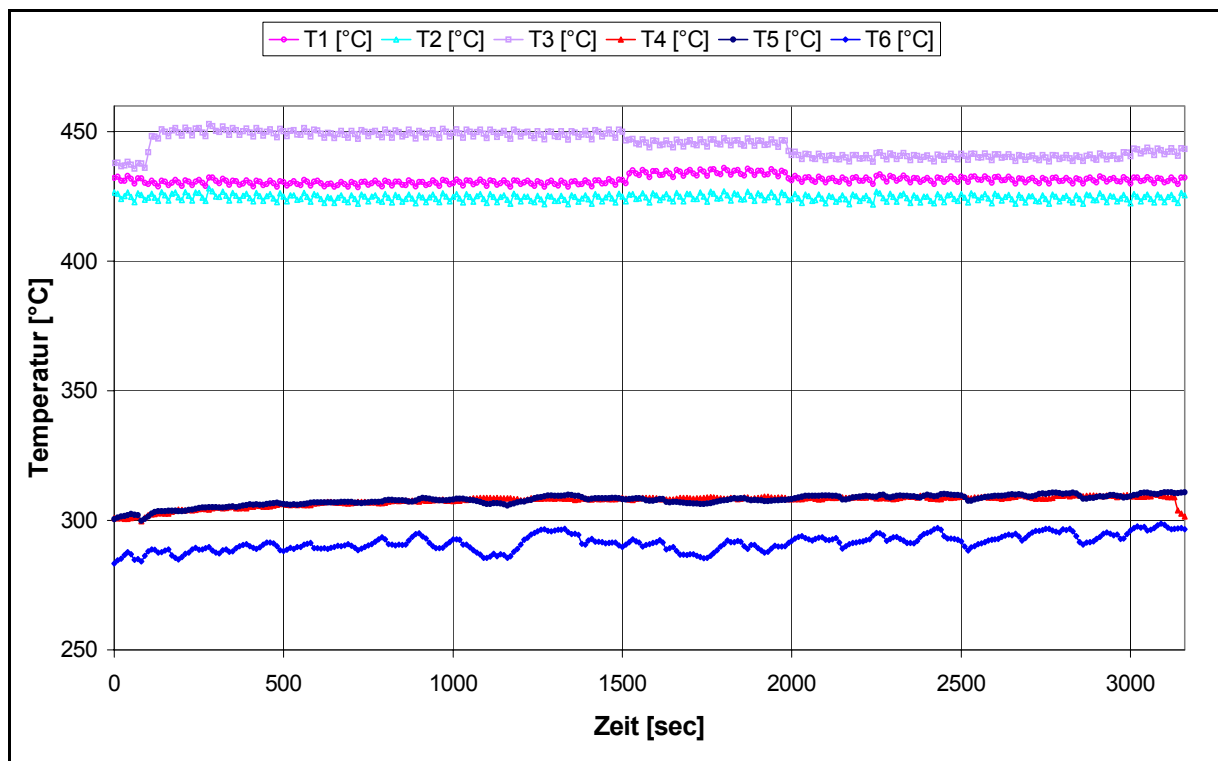


Abbildung 7.17: Stationäres Temperaturprofil in der Festbettschüttung

Abbildung 7.17 zeigt jeweils die drei auf der Oberfläche des Außen- und Innenrohres gemessenen Temperaturen, aus denen die gemittelten Werte $T_{A,m}$ (= 433°C) und $T_{I,m}$ (= 302°C) berechnet werden. Die Wärmeleitung in der Kugelschüttung des Hohlzylinders wird basierend auf den experimentellen Messergebnissen mit der folgenden Gleichung 7.9 berechnet. Der Wert für die Wärmeleitung in der Schüttung beträgt 1,03 W/mK.

$$\lambda_{Schütt} = \left[\frac{2 * \pi * L * (T_{A,m} - T_{I,m})}{\dot{Q}} - \left(\frac{1}{\lambda_{W4}} \ln \frac{r_4}{r_3} + \frac{1}{\lambda_{W2}} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) \cdot \left(\ln \frac{r_3}{r_2} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

Die Formelzeichen aus Gleichung 7.9 sind folgendermaßen definiert:

- $T_{A,m}$ → gemittelte Temperatur auf der äusseren Rohroberfläche
- $T_{I,m}$ → gemittelte Temperatur auf der inneren Rohroberfläche
- $\lambda_{w2}, \lambda_{w4}$ → Wärmeleitung des Rohrmaterials 1.4828 bei unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2

Zum Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis wird die Wärmeleitung in einer ruhenden Schüttung nach dem Zellenmodell von Zehner/Bauer/Schlünder [7.6.8] berechnet (s. Anhang A2). Nach diesem Modell, wird das Verhältnis Festbettwärmeleitung zu Fluidwärmeleitung durch den Koeffizienten $k_{Schütt}$ definiert.

$$k_{Schütt} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} = (1 - \sqrt{1 - \Psi}) \Psi \left[\left(\Psi - 1 + \frac{1}{k_G} \right)^{-1} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \Psi} \cdot [\varphi \cdot k_p + (1 - \varphi)k_c] \quad (\text{Gl. 7.10})$$

Als Ergebnis liefert die Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten nach dem o.g. Modell 0,69 W/mK. Die relative Abweichung der beiden Wärmeleitungswerte, bezogen auf den experimentell ermittelten Wert beträgt somit 33 %. Die folgende Tabelle 7.10 zeigt die berechnete und gemessene Wärmeleitung der Schüttung und die Wärmeleitung des porösen Pellets für die vorab beschriebenen Versuchsbedingungen ($T=369^\circ\text{C}$).

Tabelle 7.10: Berechnete und gemessene Wärmeleitungskoeffizienten für eine ruhende Pelletschüttung

WL gemessen	WL berechnet	WL Pellet	Einheit
1,03	0,69	4,2	W/mK

In durchströmten Schüttungen erfolgt die Wärmeleitung in radialer Richtung durch die effektive Wärmeleitung zwischen den einzelnen Pellets und durch die dissipative Quervermischung in Folge der Flechtströmung. Basierend auf der Wärmeleitung in einer ruhenden Schüttung, kann somit die Wärmeleitung in einem durchströmten Festbett hergeleitet werden. Mit der radialen Wärmeleitung in der durchströmten Festbettschüttung soll eine Abschätzung erfolgen, ob die Katalysatorschüttung ausreicht, die erforderliche Reaktionswärme und die sensible Wärme zur Aufheizung des Eduktvolumenstroms zu ermöglichen. Bei dieser Abschätzung wird der Einfluss der Wärmesenke in Folge der endothermen Reformierungsreaktion nicht berücksichtigt.

Der effektive Transportkoeffizient in axiale und radiale Richtung setzt sich additiv aus einem Term für die nicht durchströmte Schüttung und einem Transportterm für die strömungsbedingte Dispersion zusammen.

$$\frac{\Lambda_r}{\lambda_F} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} + \frac{Pe_r}{K_r} \quad \frac{\Lambda_{ax}}{\lambda_F} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} + \frac{Pe_{ax}}{K_{ax}} \quad (\text{Gl. 7.11})$$

Mit Gleichung 7.11 wird die Wärmeleitung in radiale bzw. axiale Richtung bestimmt, wobei jeweils die entsprechenden Werte für die Peclet-Zahl und den Faktor K für die beiden Richtungen einzusetzen sind.

Der ausführliche Berechnungsablauf für die Wärmeübertragung in einer durchströmten Schüttung ist im Anhang A3 aufgeführt. Für einen Lastfall von 100 %, was einer Wasserstofferzeugung von 2,86 $\text{kW}_{\text{H}_2, \text{therm}}$ entspricht, ergeben sich für die berechnete Wärmeleitung in der ruhenden und in der durchströmten Schüttung des Ethanolampfreformers die in Tabelle 7.11 aufgeführten Werte. Die Pelletwärmeleitung von 2,97 W/mK entspricht dabei dem berechneten Wert für das Katalysatorpellet im Reformerringspalt bei einer über die Schüttungslänge gemittelten Reaktionstemperatur von 633 °C.

Tabelle 7.11: Wärmeleitungskoeffizient für die ruhende und durchströmte Katalysatorschüttung

Ruhende Schüttung				
Wärmeleitung Pellet [W/mK]		2,97		
Wärmeleitung Schüttung [W/mK]		1,03		
Durchströmte Schüttung				
	Axiale	Radiale	Peclet Zahl	Krit. Peclet Zahl
Wärmeleitung [W/mK]	1,176	1,175	0,0063	111,7
Stoffdispersion [m/s ²]	0,263	0,042	0,0022	2,8

In beiden Fällen sind die Peclet Zahlen um mehrere Größenordnungen kleiner als die kritische Peclet Zahl. Somit wird die Wärme- und Stoffübertragung durch molekulare Wärmeleitung und durch Diffusion dominiert. Der Einfluss der makromolekularen Quervermischung in den Hohlräumen der Schüttung macht sich auf Grund der geringen Strömungsgeschwindigkeit kaum bemerkbar. Bei der Berechnung der Wärmeleitung in der Katalysatorschüttung werden für die Ermittlung der Stoffwerte die in der Tabelle 7.7 dargestellten Temperaturen berücksichtigt.

7.7 Exergetische Betrachtung des Reformierungsprozesses

Bei der exergetischen Analyse eines Prozesses wird zur Beurteilung eines Systems die Arbeitsfähigkeit der Stoffströme bestimmt. Dabei werden die Stoffströme durch reversible Zustandsänderungen ins thermodynamische Gleichgewicht mit einem definierten Umgebungszustand gebracht. Die Exergie ist über den 2. Hauptsatz mit der Entropie gekoppelt. Jede irreversible Zustandsänderung bedeutet eine Verringerung des Exergiegehaltes.

Anhand der Exergieströme, die im Reformer und Brenner auftreten, werden die exergetischen Verluste, der einzelnen Prozessschritte bestimmt. Dadurch kann eine Beurteilung des gesamten Systems bei verschiedenen Betriebsparametern erfolgen. Die für die Prozessberechnung charakteristische Gleichgewichtsumgebung basiert auf einem Modell von Diederichsen [7.6.25]. Mit den in Tabelle 7.12 aufgeführten Standardexergiewerten und Standard-Gibbsfunktionen lassen sich die chemischen Exergiedaten der Prozessstoffströme im Dampfreformer berechnen.

Tabelle 7.12: Standard-Exergie und Standard-Gibbsfunktion [7.6.25]

Element	E_{0i}	G_{0i}	Einheit
O ₂	4,967	-61,166	kJ/mol
N ₂	0,743	-57,128	kJ/mol
H ₂	234,683	-38,962	kJ/mol
C	405,552	-1,711	kJ/mol

Die für die Exergiebilanzierung im Dampfreformer relevanten Prozesse sind die Oxidationsreaktion im Brenner und die endothermen Reaktion in der Reformierzone. Außerdem sind die Wärmeübertragungsprozesse zwischen Brennerabgasstrom und Reformereduktstrom und der Mischungsprozess des Ethanol/Wassergemischs und des Brennereduktstroms mit der Luft von Bedeutung für die Exergieanalyse. Der molare Exergiestrom einer chemischen Reaktion wird entsprechend der Gleichung 7.12 durch die Entropiedifferenz zwischen den Produkten und Edukten der Reaktion charakterisiert

$$\dot{E}_{CR} = (T_{CR} - T_U) \cdot \Delta^R \dot{S}(T_{CR}, p_{CR}) = (T_{CR} - T_U) \cdot \left(\sum_i^n |v_{P,i}| \cdot \dot{S}_{P,i} - \sum_j^m |v_{E,j}| \cdot \dot{S}_{E,j} \right) \quad (\text{Gl. 7.12})$$

Der molare Exergiestrom eines Gemisches wird durch die Gleichung 7.13 beschrieben.

$$\dot{E}_m(T, p) = \sum_i^n \xi_i \cdot \dot{E}_{0,i}(T, p) + \Delta^m \dot{H}(T, p) - T_U \cdot \Delta^m \dot{S}(T, p) \quad (\text{Gl. 7.13})$$

Beim idealen Gasgemisch wird die molare Mischungsenthalpie 0, so dass daraus für den Entropiestrom folgt:

$$\dot{S}_{IG,m} = \sum_i^n \xi_i \cdot \dot{S}_{0,i}(T) - R_m \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - R_m \sum_i^n \xi_i \cdot \ln(\xi_i) \quad (\text{Gl. 7.14})$$

wobei die Entropie eines Stoffstroms bei der Temperatur T entsprechend Gleichung 7.15 aus dem Standardentropiestrom eines idealen Gases abgeleitet wird.

$$\dot{S}_{IG}(T, p) = \dot{S}(T_0, p_0) + \int C_p(T) \frac{dT}{T} - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{Gl. 7.15})$$

Der Exergiegehalt eines Stoffstroms kann aus den Enthalpie- und Entropiedaten zwischen Betriebsparameter (2) und Umgebungszustand (U) entsprechend Gleichung 7.16 berechnet werden.

$$\dot{E} = \dot{H}_U - \dot{H}_2 - T_U \cdot (\dot{S}_U - \dot{S}_2) \quad (\text{Gl. 7.16})$$

Bei der Oxidation des Brennstoffs im Porenbrenner setzt sich der Exergieverlust aus zwei Anteilen zusammen:

1. Exergieverlust bei der adiabaten Verbrennung
2. Exergieverlust durch die Wärmeübertragung

Für den adiabaten Verbrennungsprozess kann der Exergieverluststrom nach Gleichung 7.12 berechnet werden. Bei der Wärmeübertragung zwischen zwei Stoffströmen wird der Exergieverluststrom gemäß der Gl. 7.17 durch das Verhältnis der beiden gemittelten Stoffstromtemperaturen bestimmt.

$$\dot{E}_{V,WU} = T_U \cdot \dot{Q} \cdot \left(\frac{T_{SI,m} - T_{SII,m}}{T_{SI,m} \cdot T_{SII,m}} \right) \quad (\text{Gl. 7.17})$$

Tabelle 7.13 zeigt die Summe der Exergieströme der verschiedenen Prozessabläufe im Dampfreformer in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis. Bei der Summierung der Exergieströme berechnet sich bei den verschiedenen S/C-Verhältnissen ein negativer Wert, so dass es bei dem Gesamtprozess der Ethanol-Dampfreformierung zu einem Exergieverlust kommt. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt im Eduktstrom steigt der Exergieverluststrom an.

Tabelle 7.13: Summe der Exergieströme im Dampfreformer in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis

S/C- Verhältnis [mol _{H2O} /atom _C]	2	3	4	Einheit
Exergiestrom	-494	-697	-904	[W]

Zur Verdeutlichung wird in der Abbildung 7.18 die Exergiebilanzierung der einzelnen Prozessschritte der Ethanol-Dampfreformierung in einem Blockdiagramm dargestellt.

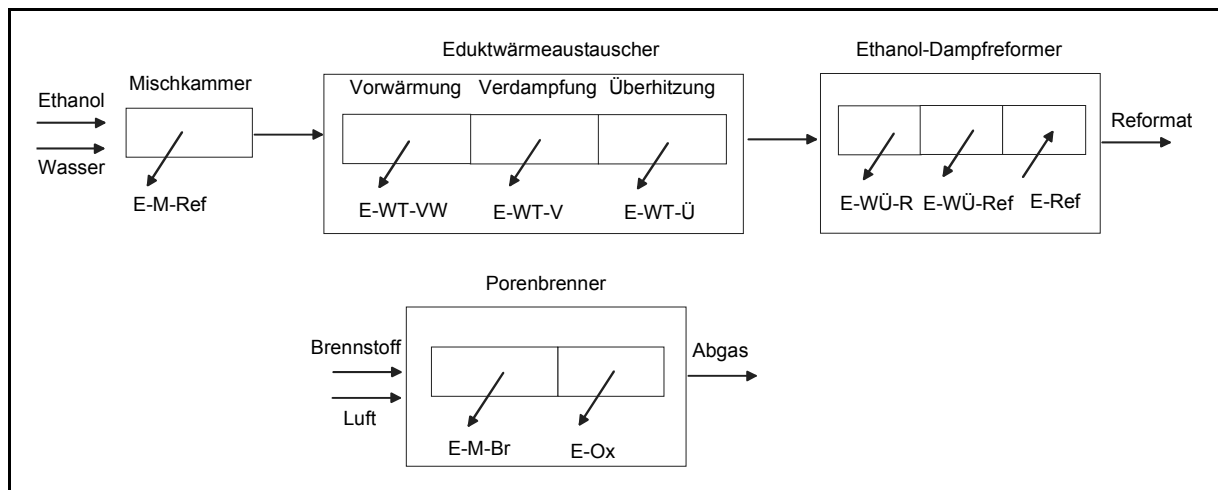


Abbildung 7.18: Exergiebilanz bei den verschiedenen Prozessabläufen im Dampfreformer

In der Abbildung 7.19 werden die bei den einzelnen Prozessen auftretenden Exergieströme in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis dargestellt. Bei allen Prozessschritten außer der eigentlichen Reformierreaktion (E-Ref) kommt es zu Exergieverlusten, was durch die negativen Exergiewerte deutlich wird.

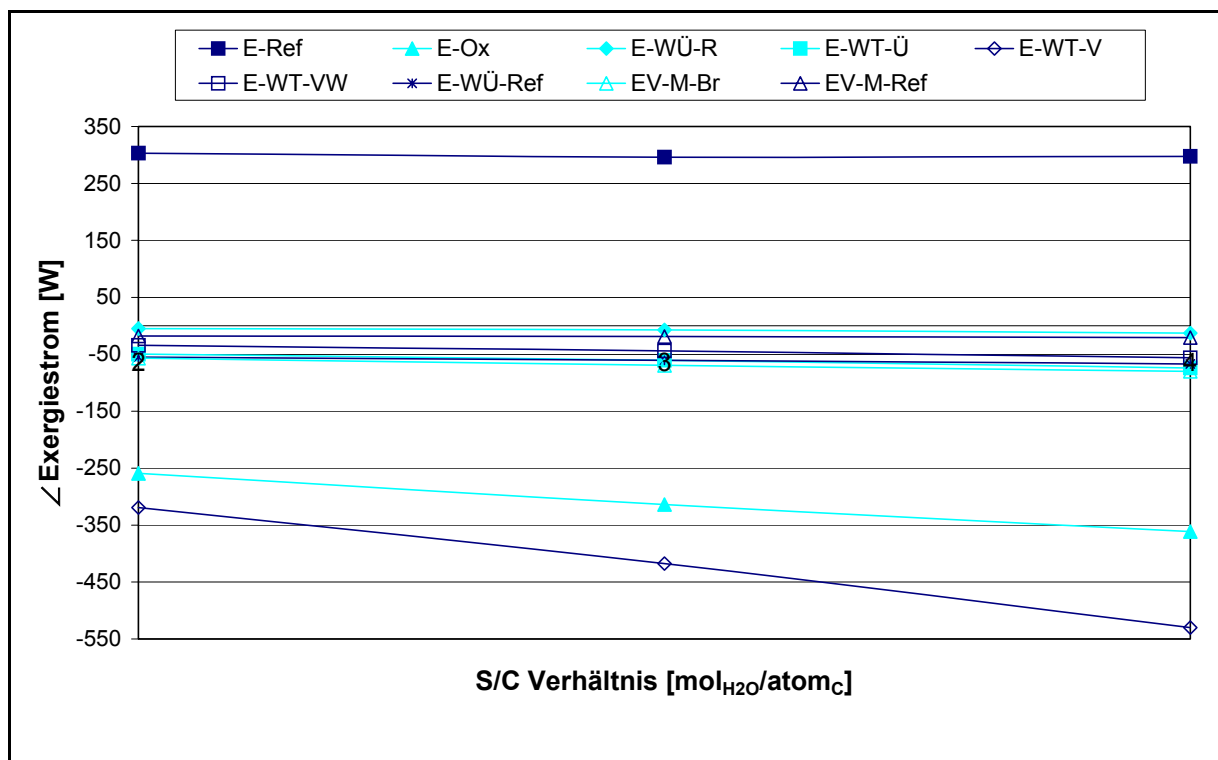


Abbildung 7.19: Exergieströme bei den verschiedenen Prozessschritten der Ethanol-Dampfreformierung

Bei der Berechnung der Exergieströme, die bei der Wärmeübertragung vom Brennerabgas auf den Reformereduktstrom auftreten, werden die bei den jeweiligen S/C-Verhältnissen gemessenen Temperaturen berücksichtigt. Infolge des hohen Wärmestroms bei der Wärmeübertragung sind die

höchsten Exergieverluste bei der Verdampfung des Ethanol-/Wassergemisches (E-WT-V) zu beobachten. Außerdem treten die hauptsächlichen Exergieverluste bei der chemischen Oxidationsreaktion im Porenbrenner (E-Ox) auf. Diese beiden Prozesse machen 72 bis 74 % der gesamten Exergieverluste aus. Geringen Einfluss auf die Exergieverluste haben der Mischungsvorgang der flüssigen Edukte des Reformers (E-M-Ref), der gasförmigen Edukte des Porenbrenners (E-M-Br) und die Wärmeübertragungsprozesse bezüglich der Vorwärmung des flüssigen (E-WT-VW) und die Überhitzung des gasförmigen Eduktstroms (E-WT-Ü). Ebenfalls geringen Einfluss hat die Wärmeübertragung für die Erwärmung des Reformatstroms in der Katalysatorschüttung (E-WÜ-R) und die Wärmeübertragung für die eigentliche Reformierungsreaktion (E-WÜ-Ref).

Eine Möglichkeit, die Exergieverluste zu reduzieren verdeutlicht die nachfolgende Tabelle 7.14. Sofern die sensible Wärme des Abgasstroms für die Verdampfung der Edukte genutzt wird, können die Exergieverluste bei der Verdampfung im Bereich von 33 - 36% reduziert werden.

Tabelle 7.14: Vergleich der Exergieverluste bei unterschiedlicher Kopplung der Wärmeströme bei der Verdampfung

Exergieverlustströme	S/C [mol _{H2O} /atom _C]			Einheit
	2	3	4	
Verdampfung mit Brenner	-337	-436	-545	W
Verdampfung mit sensibler Abgaswärme	-216	-292	-366	W

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der Dampfreformierungsprozess von Bioethanol untersucht. Basierend auf den Ergebnissen eines Katalysatorscreenings wird ein Dampfreformer im kleinen Leistungsbereich (bis 4300 W) entwickelt. Dabei wird der Verbrennungsprozess in einer Schaumkeramik mit einem Ringspaltreformer kombiniert. Auf Grund von experimentellen Messungen werden die aus energetischer Sicht optimalen Betriebsparameter verifiziert. An Hand der Versuchsergebnisse werden außerdem noch konzeptionelle Verbesserungen des Porenbrenners und des Reformierprozesses aufgezeigt.

Wie in der Einleitung schon erläutert, ist es nicht möglich, die Energie, die aus fossilen Primärenergieträgern erzeugt wird, durch den Einsatz fermentativ gewonnenen Bioethanols komplett zu substituieren. Durch den Einsatz des nachhaltig gewonnenen Energieträgers Bioethanol kann auf Grund der in den EU Staaten begrenzt zur Verfügung stehenden Anbaufläche nur ein geringer Teil an CO₂-Emissionen eingespart werden, exakt 1,2% der in Europa entstehenden Gesamtemissionen. Somit ist der Einsatz von Bioethanol nur für Nischenbereiche sinnvoll, bei denen die prinzipiellen Vorteile des Bioethanols voll zum Tragen kommen. Bedingt durch den hohen volumenbezogenen Energieinhalt, die gute Transportfähigkeit und die einfache Lagerung dieses Kraftstoffs eignet er sich u.a. sehr gut für die Versorgung von dezentralen stationären BHKW's, die nicht an eine bestehende Infrastruktur angeschlossen sind.

Bioethanol als Brennstoff für die Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgasstroms zur Versorgung einer Brennstoffzelle ist sowohl für den mobilen als auch für den stationären Einsatz denkbar. Allerdings ist die Kombination der Dampfreformierung von Bioethanol mit der Druckwechseladsorption für den mobilen Verwendungszweck nicht sinnvoll. Das hohe Anlagengewicht dieses Gasfeinreinigungsprozesses würde den dynamischen Ansprüchen nicht genügen. Aus diesem Grund stand bei der Systementwicklung der stationäre Anwendungsfall im Vordergrund. Da bei diesem Einsatzgebiet geringere Anforderungen an ein dynamisches Betriebsverhalten gestellt werden, ist für den Wasserstoffherstellungsprozess nicht die autotherme, sondern die Dampfreformierung gewählt worden. Wie in Kapitel 2 erläutert, wird bei der Dampfreformierung im Vergleich zur autothermen Reformierung durch das Fehlen des Luftstickstoffs eine bedeutend höhere Wasserstoffausbeute erzielt.

Entsprechend den Ergebnissen der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen bei der Dampfreformierung von Ethanol steigt bei den unterschiedlichen Katalysatoren mit zunehmenden Reformierungstemperaturen, sinkendem Druck und steigendem Dampfgehalt im Eduktgasstrom die Wasserstoffausbeute an. Generell wird bei den experimentellen Ergebnissen des Katalysatorscreenings deutlich, dass der Nickelkatalysator den höchsten trockenen Gasstrom liefert. Nickel fördert das Aufbrechen der C-C Bindung und somit die Bildung von Methylgruppen. Dadurch verringert sich die Bildung von Acetaldehyd und Essigsäure, und der Anteil an gasförmigen Komponenten wie Methan und Kohlenmonoxid im Produktgas steigt an. Damit bei der Bioethanolreformierung eine hohe Wasserstoffausbeute im Produktgas erreicht wird, ist es wichtig, eine relativ hohe Reaktionstemperatur einzustellen. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass durch das Cracken der C-C Bindung die Ethanolampfreformierung über das Zwischenprodukt Methan erfolgt, wodurch die bedeutend höheren Temperaturen im Vergleich zur Methanolreformierung zu erklären sind. Sofern die Reaktionstemperatur von 600 auf 700 °C erhöht wird, steigt der normierte H₂-Molenstrom von 3,3 auf 4,1 mol_{H₂}/mol_{Eth.,.}

Obgleich sich der Nickelkatalysator nicht als Shiftkatalysator eignet, übersteigt bei höheren Drücken die Wasserstoffausbeute den durch die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung ermittelten theoretischen Grenzwert.

Zur Lieferung der Reaktionswärme des endothermen Reformierprozesses wird ein Porenbrenner eingesetzt. In Folge der guten Wärmeleitung des Porenkörpermateri als und der räumlich ausgedehnten Reaktionszone können sehr niedrige Emissionswerte bezüglich der Stickoxidbildung erzielt werden. Des Weiteren wird durch die dreidimensionale Reaktionszone eine sehr gute Brennstoffausnutzung erreicht. Es ist möglich bei einer maximalen Temperatur von 1200 °C in der Reaktionszone, trotz einer nicht vorgemischten Brennerkonzeption, den Wasserstoff selbst bei hohen Brennerleistungen und somit einer geringen Verweilzeit fast vollständig zu oxidieren. Der Restwasserstoffgehalt variiert, in Abhängigkeit von der Brennerleistung, im Bereich von 15 bis 25 mg/kWh.

Allerdings befindet sich beim Einsatz von Ethanol als Brennstoff durch die niedrige Reaktionstemperatur, die CO Emissionen selbst bei der vorgemischten Betriebsweise mit bis zu 120 mg/kWh auf einem recht hohen Niveau.

Die Versuche mit der abgeänderten Stromführung in der Schaumkeramik durch Versperren der Umfangsfläche und der unteren Stirnfläche haben gezeigt, dass durch Abänderung der Eduktzuführung noch Verbesserungen bei den Schadstoffemissionen im Brennerabgas erzielt werden können. Besonders beim Einsatz von Ethanol ist es wichtig die Verweilzeit in der Schaumstruktur zu erhöhen, um somit den Kohlenmonoxidgehalt auf deutlich weniger als 100 mg/kWh zu verringern.

Außerdem sollte die Brennstoffzufuhr über die Kapillarröhrchen abgeändert werden, da durch den Druckverlust in den Röhrchen der Energiebedarf für die Wasserstoffzufuhr ansteigen würde. Wie in Kapitel 6.5 gezeigt wird, ist der Druckverlust in der Schaumkeramik dagegen vernachlässigbar klein.

Das vertikale Temperaturprofil in der Schaumkeramik, das aus der ungleichmäßigen Aufteilung des Wasserstoffstroms auf die horizontalen Zuströmbohrungen in den Brennraum resultiert, wirkt sich nicht negativ für die Reformierungsreaktion aus. Im unteren Brennraumbereich strömt die größte Menge des Wasserstoffs, so dass dort, wo prozessbedingt die größte Wärmemenge für die Verdampfung und Reformierungsreaktion benötigt wird, auch der höchste Wärmestrom durch die Brennstoffoxidation erfolgt.

Im Vergleich zur herkömmlichen Flammenoxidation im Strahlungsrohrbrenner erreicht der Porenbrenner ein nicht so schnelles Anfahrverhalten. Durch die inerte Masse in der Brennerreaktionszone sind die Aufheizphasen deutlich länger als beim Flammenbrenner, und somit sind auch die Emissionen während des Anfahrvorgangs höher. Während bei einem 7,5 kW Reformer mit Strahlungsbrenner schon nach 20 Minuten eine reformierfähige Temperatur in der Katalysatorringspaltwabe erreicht wird, kann bei dem Bioethanolreformer erst 40 Minuten nach Starten des Brenners in der Katalysatorschüttung eine Temperatur von mindestens 600 °C erreicht werden, so dass dann mit dem Reformierprozess begonnen werden kann. Lastwechsel des Reformers innerhalb von 30 bis 100 % der Last können durch die hohe inerte Masse des Brenners und der Katalysatorschüttung innerhalb von 1 Minute erfolgen.

Vorteilhaft beim Porenbrenner ist außerdem die flexible Lastvariation über einen hohen Leistungsbereich. Ohne Probleme kann, bedingt durch die inerte Masse der Schaumkeramik, eine Leistungsmodulation im Bereich von 18:1 realisiert werden, während beim normalen Gasbrenner eine Leistungsmodulation im Bereich von nur 3:1 möglich ist.

Obwohl sich durch das geringe Temperaturniveau auf der Oberfläche des Porenkörpers die an das Brennerrohr übertragene Strahlungswärme verringert, ist eine Brennerrohrfläche von 267 cm²

ausreichend, um die Wärmeleistung von 881 W über die Brenneraußenwand auf die Reformerringspaltzone zu übertragen. Der gute konvektive Wärmetransport ermöglicht eine kompakte Bauform der Brenner/Reformereinheit.

Bei der energetischen Optimierung des Gesamtprozesses ist vorrangig eine optimale Wärmeverschaltung der einzelnen Prozessschritte zu nennen. Bei der praktischen Realisierung gibt es allerdings dann teilweise das Problem, dass durch die geringen Wärmemengen mancher Stoffströme eine zusätzliche Wärmeauskopplung nicht sinnvoll ist, wie z.B. bei der sensiblen Wärme des Produktgasstroms nach der NT-Shiftreaktion.

Ähnlich verhält es sich mit dem in Kapitel 3.5 erläuterten Prozessschritt Vorreformierung. Durch die Nutzung der sensiblen Wärme des Reformierprodukt- oder Brennerabgasstroms kann der energetische und exergetische Wirkungsgrad des Brenners verbessert werden. Allerdings lohnt sich dieser bauliche Aufwand erst ab höheren Leistungsbereichen (ab 20 kW) des Dampfreformers.

Da bei der Ethanolreformierung neben dem Wasser auch der Kohlenwasserstoff in flüssiger Form vorliegt, wird ein relativ hoher Enthalpiestrom für die Verdampfung der Edukte benötigt. Wie die Versuche am Ringspaltreformer gezeigt haben, reicht die sensible Wärmemenge des Abgasstroms aus, um die Verdampfung der Edukte mit diesem Stoffstrom zu realisieren.

Die latente Wärme des Reformierproduktgases kann in Folge des Druckverlustes auf Seiten des Reformierproduktgases, nur zur Vorwärmung der flüssigen Phase der Edukte eingesetzt werden. Durch den fehlenden Temperaturgradienten ist es allerdings nicht möglich, die Eduktverdampfung damit durchzuführen. Sofern es möglich ist, den Destillationsvorgang des Ethanol/Wasserproduktstroms nach dem Fermentationsprozess mit dem Reformierprozess zu koppeln, kann durch Nutzen dieses latenten Wärmestroms der Wirkungsgrad der gesamten Prozesskette erhöht werden.

Ausblick:

Bei der Optimierung des Ethanolreformerprozesses gibt es zwei mögliche Ansatzpunkte. Entweder werden Detailentwicklungen beim Reformer vorgenommen, oder es werden Optimierungen an der gesamten Prozesskette durchgeführt.

Zur Detailverbesserung würde die Entwicklung eines speziell für die Reformierung des Bioethanols geeigneten Katalysators zählen. Neben den Promotoren hat die Wahl des Trägermaterials einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Reformierungsreaktion. Der bei dieser Arbeit verwendete Nickelkatalysator beinhaltet als Trägermaterial Al_2O_3 . Nach Erkenntnissen von Fatsikostas [8.0.1] bildet sich an den sauren Zentren des Trägermaterials nach Dehydratation des Ethanols zu Ethen Kohlenstoff, was zur Deaktivierung des Katalysators führt. Dieses Verhalten ist auch bei Deaktivierungsuntersuchungen am Ni-Katalysator G90 B aufgetreten.

Bessere Ergebnisse bezüglich der Langzeitstabilität sind mit La_2O_3 als Trägermaterial erzielt worden. Dabei liegt die Wasserstoffausbeute über eine Einsatzdauer von 100 h auf einem konstanten Niveau von 100 %.

Die Metalle der Nebengruppe VIII zeichnen sich durch eine hohe Aktivität bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen aus. Speziell bei der Reformierung von Ethanol gibt Klouz [4.1.5] folgende Reihe für die Katalysatoraktivität an.

$\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Cu}$

Dies zeigt, dass neben Nickel noch Rhodium und Kobalt eine hohe Effizienz bei der Reformierung von Bioethanol aufweisen dürften. Mit diesen Komponenten kann die höchste Wasserstoffausbeute erreicht werden und gleichzeitig die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten vermieden werden.

Bei der Entwicklung von neuen Katalysatoren sollte insbesondere die Absenkung der Reformierungstemperatur im Vordergrund stehen, da dadurch die exergetischen Verluste des Reformers verringert werden können. Dabei ist wichtig, die Bildung von Ethen, Acetaldehyd, Essigsäure und Diethylether zu unterdrücken.

Beim Porenbrenner ist, wie oben erwähnt, die Eduktzuführung in den Brennraum zu optimieren. Neben dem Druckverlust des Brennstoff- und Luftstroms muss noch die Verweilzeit des Abgases in der Schaumkeramik erhöht werden. Die folgende schematische Abbildung 8.1 zeigt eine mögliche Verbesserung der Stromführung in der Schaumkeramik auf. Brennstoff und Luft werden getrennt über jeweils vier Rohre in die Schaumkeramik geführt. Am Boden der Schaumkeramik strömen die Edukte dann vertikal nach oben und reagieren in der Schaumkeramik ab. Am oberen Ende strömt das Abgas aus dem Porenkörper aus, strömt anschließend zwischen Porenkörper und Brennerrohr nach unten und tritt am Boden des Brennraums aus. Durch diese abgeänderte Stromführung der Eduktzuführung und des Abgases wird eine höhere Verweilzeit in der eigentlichen Schaumstruktur erzielt, was sich günstig auf den Wasserstoffausbrand bzw. Ethanolausbrand und die Oxidation des Kohlenmonoxids auswirken würde.

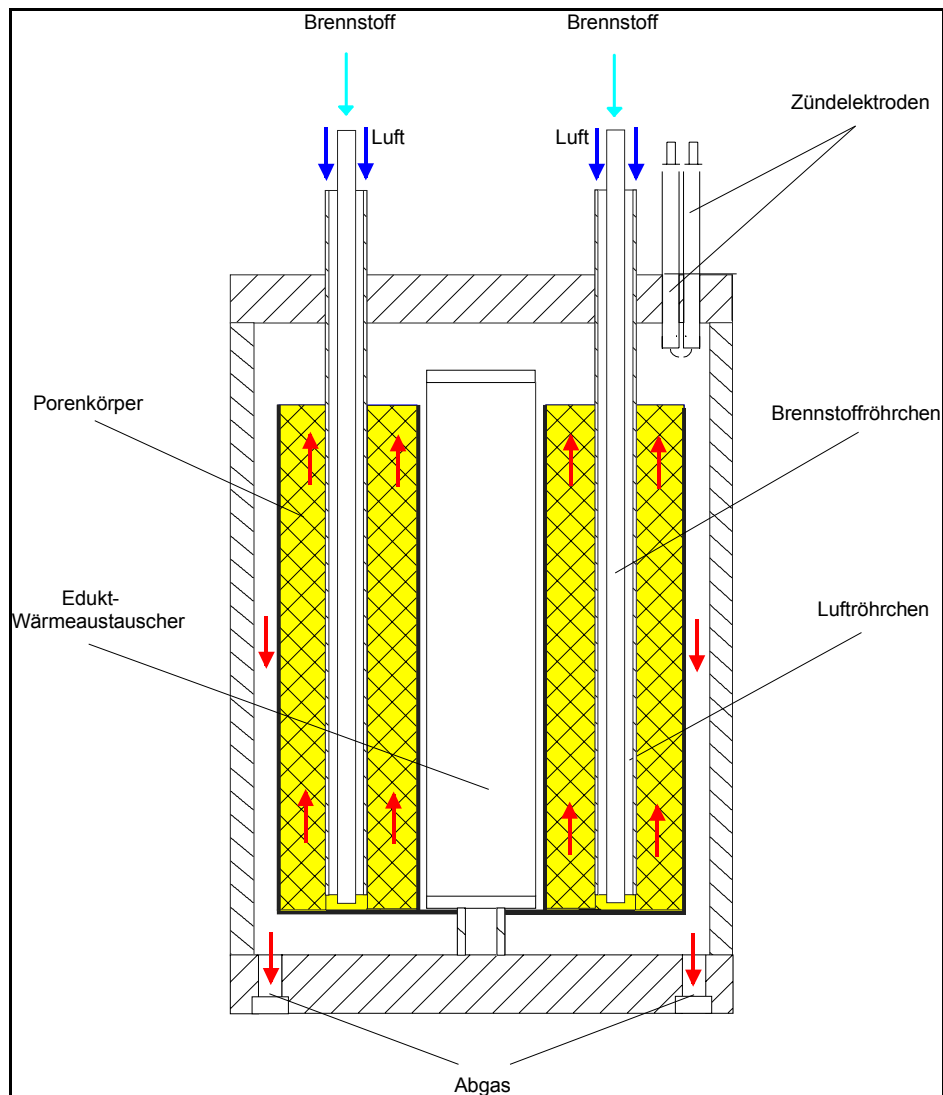


Abbildung 0.1: Verbesserte Stromführung im Porenbrenner des Dampfreformers für Bioethanol

Literatur:

- [1.0.1] W. Hlubek, H. Klinger, W. Heitmann; Kohlekraftwerk der Zukunft; sauber und wirtschaftlich; Dokumentation des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie; 1999
- [1.02] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie; Energiedaten 2000 - nationale und internationale Entwicklung;
<http://www.bmwi.de/Homepage/Politikfelder/Energiepolitik/>
- [1.0.3] C.J. Winter; Hoffnungsträger Wasserstoff; BWK, Bd.52, Nr. 5; 2000
- [1.0.4] Weißbuch: Energie für die Zukunft: Erneuerbare Energieträger, Weißbuch für eine Gemeinschaftsstrategie und Aktionsplan; Kommission der Europäischen Gemeinschaften; 1998
- [1.0.5] JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH; The Role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation; IEA Bioenergy Task 25; Graz; Austria; 1998
- [1.0.6] D.O. Hall, J.I. Scrase; Biomass and Energy 15 (4/5); pp. 357 – 367; 1998
- [1.1.1] J. Goldemberg; Ethanol: A Green Option to Gasoline; Biomasse Conference in Rüschlikon Schweiz; 1998
- [1.1.2] O.A. Neumüller; Römpps-Chemielexikon; 8 Auflage, Band 2, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart; 1981
- [1.1.3] G. Grassi; Bioethanol - Industrial World Perspectives; Renewable Energy World; Vol. 3; No. 3; James & James; May-June 2000
- [1.1.4] C.Y. Wereko-Brobby, E.B. Hagan; Biomass Conversion And Technology; John Wiley & Sons; Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore
- [1.1.5] K.Ausmeyer, H. Röver; Energieträger aus nachwachsenden Rohstoffen; Chemie Ingenieur Technik 61, Nr. 1; S. 9-16; 1989
- [1.2.1] G. Gummert; Praxiserfahrungen mit wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen-Heizkraftwerken; Fachtagung Brennstoffzellen – Technologie für das 21. Jahrhundert; Wuppertal; 1999
- [1.2.2] H. Wackertap, H. Nymoen; Technischer und wirtschaftlicher Vergleich von Brennstoffzellen mit konventionellen KWK-Technologien; VDI Bericht 1174, Energieversorgung mit Brennstoffzellenanlagen; VDI Verlag; Darmstadt; 1995
- [1.2.3] M. Iwase, S. Kawatsu; Optimised CO Tolerant Electrocatalysts for Polymer Electrolyt Fuel Cells; Electrochemical Society Proceedings; Volume 95-23; S. 12 –23; 1995

- [1.2.4] B. Kohlstruck; Applications with Proton Exchange Membrane Fuel Cells for a Deregulated Market Place – Initial Experience in Europe; Fuel Cell Conference; Oregon; 2000
- [1.2.5] W. Weindorf, U. Bünge; Verfahren zur Reinigung von Wasserstoff aus der Erdgasreformierung für den Einsatz in Brennstoffzellen; Brennstoff-Wärme-Kraft, Bd. 49, Nr. 7/8; 1997
- [1.2.6] C. Hutter, T. Krammer; Stationäre Anwendung von Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung; Perspektiven einer Wasserstoff Energiewirtschaft Teil 2; WIBA Koordinationsstelle der Wasserstoff-Initiative Bayern; München; 2000
- [1.2.7] G. Wismann; 5 Jahre Versuchsbetrieb mit einem 200 kW-Brennstoffzellen-BHKW; GWF Gas Erdgas Vol. 139, Nr. 7; 1998
- [1.2.8] Y. Izaki, H. Yasue; Demonstration of the First 1000 kW MCFC Power Plant in Japan: Fuel Cell Conference; Oregon; 2000
- [1.2.9] P.H. Eichenberger; The 2 MW Santa Clara Project; Journal of Power Sources, No. 71, S. 95-99; 1998
- [1.2.10] <http://www.metc.doe.gov>; 1996
- [1.2.11] P. Batfalsky, H. Buchkremer, D. Froning, F. Meschke, H. Nabielek, R. Steinbrech, F. Tiez; Operation and Analysis of Planar SOFC Stacks; Third International Fuel Cell Conference; Nagoya; 1999
- [1.1.12] C. Hutter, Th. Krammer; Stationäre Anwendung von Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung; Perspektiven einer Wasserstoff-Energiewirtschaft; München; 2000
- [1.2.13] H. Verbeek, L. Laerkedahl; Field Test of the EDB/ELSAM 100 kWe SOFC in the Netherlands; Fuel Cell Conference; Oregon; 2000
- [1.2.14] T. A. Fuller, L. J. Chaney, T. L. Wolf, J. Kesseli, J. Nash, J. J. Hartvigson; A Novel Fuel Cell / Microturbine Combined-Cycle System; Fuel Cell Conference; Oregon; 2000
- [1.2.15] D. Bohn, J. Lepers, N. Sürken, U. Krüger; Kopplung von Microgasturbinen und Brennstoffzellen; BWK, Bd. 52, Nr. 5; 2000
- [1.2.16] M. Schmidt; The Hexis Project – Decentralised electricity generation with waste heat utilisation in the household; Fuel Cell Bulletin, No.1; Elsevier Advanced Technology,
- [1.2.17] K.H. van Heek; Erzeugung und Konditionierung von Gasen für den Einsatz von Brennstoffzellen; VDI Bericht 1174, Energieversorgung mit Brennstoffzellenanlagen; VDI Verlag; Darmstadt; 1995

- [2.0.1] C.D. Dudfield, R. Chen, P.L. Adcock; A Compact CO Selective Oxidation Reactor for Solid Polymer Fuel Cell Powered Vehicle Application; Journal of Power Sources; 6th Grove Cell Symposium; London; 1998,
- [2.0.2] V. Recupero, V. Antonucci, L. Pino, S. Beninati; Development of a Compact Clean Up-Reactor Based on the Selective Oxidation of CO; Fuel Cell Seminar Abstracts, S 71 - 74; Oregon; 2000
- [2.0.3] Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi; Oxidative Removal of CO Contained in Hydrogen by Using Metal Oxide Catalysts; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 24; S. 355 – 358; 1999
- [2.0.4] S.A. Birdsell, R.S. Willms, R.D. Dye; Pure Hydrogen Production from Octane, Ethanol, Methanol and Methane Reforming Using a Palladium Membrane Reactor; Energy Systems, Renewable Energy Resources, Environmental Impact; No. 3; 1997
- [2.0.5] S.H.D. Lee, R. Kumar, M. Krumpelt; Removal of CO from Reformat for PEFC Application; Fuel Cell Seminar Abstracts, S 578 – 581; Palm Springs; 1998
- [2.0.6] K.A. Friedrich, M. Huber, L.Carrettel, U. Stimming; Improvement of the CO Tolerance of PEM Fuel Cells by Pulsing the Anode Potential; Fuel Cell Seminar Abstracts, S 31 - 34; Oregon; 2000
- [2.0.7] V. Hacker, G. Faleschini, H. Fuchs, R. Fankhauser, G. Simader, M. Ghaemi, B. Spreitz, K. Friedrich, Usage of Biomass Gas for Fuel Cells by the SIR Process; Journal of Power Sources, Vol. 71; S. 226 - 230; 1998
- [2.0.8] H. Oshiro, K.Nagaya, K. Mitani, S. Tsuchiyama; Performance of Catalysts for CO Removal by Methanation; Fuel Cell Seminar; Florida; 1996
- [2.0.9] M. Waidhas; Niedertemperatur-Brennstoffzellen AFC, PEMFC, PAFC; Fachtagung Brennstoffzellen-Technologie für das 21. Jahrhundert, Wuppertal; 1999
- [2.0.10] K. Ledjeff-Hey; J. Roes, M. Walter, Bioethanol as Fuel for Fuel Cell Vehicles and Small Scale Stationary Power Production; Final Report; Gerhard-Mercator-University Duisburg; 2000
- [2.1.1] H. Jüntgen, J. Reichenberger; Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas und Erdölfraktionen; Brennstoff-Wärme-Kraft; Vol. 30, Nr.2; S. 53-58; Essen; 1978
- [2.1.2] M. Appl, H. Gossling; Herstellung von Synthesegas nach dem Steam-Reforming-Verfahren; Chemiker Zeitung; Vol. 96, Nr. 3, S. 135-153; 1972
- [2.1.3] G.W. Bridger, G.C. Chinchin; Hydrocarbon Reforming Catalysts; Catalyst Handbood; Wolfe Sientific Book, S. 82; London; 1970
- [2.1.4] Winnhacker, Küchle; Chemische Technologie; 4. Auflage; Carl Hanser Verlag; München, Wien; 1981

- [2.1.5] Handbook of Fuel Cell; Fuel Cell Seminar 2000; Oregon; USA
- [2.1.6] L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa; Fuel Cell Systems; Plenum Press; New York; 1993; S. 145
- [2.1.7] A. Heinzel; Stand der verschiedenen Technologien zur Reformierung von Brennstoffen; Brennstoffzellen – Technologie für das 21. Jahrhundert?; Fachtagung in Wuppertal; 1999
- [2.1.8] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5. Edition, Vol. A12, S 186-204; Weinheim; 1989
- [2.1.9] W.H. Scholz; Process of Industrial Production of Hydrogen and Associated Environmental Effects; Linde AG; Report on Science and Technology; No. 50; Wiesbaden; 1992
- [2.1.10] J.R. Rostrup-Nielsen Catalytic Steam Reforming; Catalysis Science and Technology; Volume 5; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 1984
- [2.2.1] N.R. Udengaard, L.J. Christiansen (Haldor Topsoe), W.A. Summers (Westinghouse Electric Corporation); Demonstration of a High Efficiency Steam Reformer for Fuel Cell Power Plant Applications; Interim Report 1987
- [2.2.2] N.R. Udengaard, L.J. Christiansen (Haldor Topsoe), W.A. Summers (Westinghouse Electric Corporation); Endurance Testing of a High Efficiency Steam Reformer for Fuel Cell Power Plants; Final Report 1988
- [2.2.3] H. Stahl, J.R. Rostrup Nielsen; N.R. Udengaard; High Efficiency Heat Exchange Reformer; ; Fuel Cell Seminar Abstracts, S 83 - 88; Tuscon; 1985
- [2.2.4] B. Vogel; Experimentelle und analytische Untersuchungen zur Wasserstofferzeugung für Membran-Brennstoffzellen; Dissertation; UNI-Karlsruhe; 2004
- [2.2.5] D. Heine, U. Karl; Heatpipe Reformer for the Allothermal Biomass Gasification; TU-München; Institut für thermische Verfahrenstechnik; 2000
- [2.2.6] J. Frauhammer, G. Friedrich, G. Kolios T. Klingel, G. Eigenberger, L. von Hippel; Anströmkonzepte für einen monolithischen Gleich- oder Gegenstromreaktor; Chemie Ingenieur Technik (71); Wiley-VCH Verlag; Weinheim; 03/1999
- [2.2.7] J. Frauhammer, G. Eigenberger; Ein neuartiges Reaktorkonzept für endotherme Hochtemperaturreaktionen; Chemie Ingenieur Technik (70); Wiley-VCH Verlag; Weinheim; 11/1998
- [3.2.1] T. Ioannides; Thermodynamic Analysis of Ethanol Processors for Fuel Cell Applications; Journal of Power Sources 92, S. 17 – 25; 2001
- [3.2.2] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana; A Thermodynamic Analysis Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol via Resonse Reaction; Journal of Hydrogen Energy; Vol 25, S. 31 – 45; 2000

- [3.2.3] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra; Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 21, No. 1, S. 13 – 18; 1996
- [3.2.4] E.Y. Garcia, M.A. Laborde; Hydrogen Production by the Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Analysis; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 16, No. 5, S. 307 – 312; 1991
- [3.2.5] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro; Ethanol Steam Reforming in a Molton Carbonat Fuel Cell: A Thermodynamic Approach; Journal of Power Sources Vol. 62, S. 67 – 73; 1996
- [3.3.1] J.R- Rostrup-Nielsen; Catalytic Steam Reforming; Catalysis – Science and Technology; Vol. 5; S. 73-95; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 1984
- [4.0.1] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken; Chemische Reaktionstechnik; Band 1, S. 206; Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York; 1987
- [4.1.1] S. Cavallaro; Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts; Energy & Fuels; Vol. 14, S. 1195-1199; 2000
- [4.1.2] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios; Steam Reforming of Ethanol over Ni Catalysts; www.ul.ie/~cer/ec5/Books_of_Abstracts/Sym14-CP-e.doc
- [4.1.3] J. Llorca, P.R. Piscina, J. Sales, N. Homs; Direct Production of Hydrogen from Ethnolic Aqueous Solutions over oxide Catalysts; Chemical Communication S. 641 – 642; 2001
- [4.1.4] S. Cavallaro, S. Freni; Ethanol Steam Reforming in a Molton Carbonate Fuel Cell. A Preliminary Kinetic Investigation; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 21; No. 6; S. 165 – 169; 1996
- [4.1.5] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton; Ethanol Reforming for Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle: Process Optimisation; Journal of Power Sources No. 105; S. 26 – 34; 2002
- [4.1.6] M. Ishikawa, M. Morita, T. Kojima, Y. Matsuda; Catalytic Activities for Ethanol Reforming on Zinc Oxide Doped with Various Metals as Catalysts for Fuel Cell Systems; Progress in Batteries & Battery Materials Vol. 13, 1994
- [4.1.7] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima; Catalytic Properties of Supported Cobald Catalysts for Steam Reforming of Ethanol; Catalysis Letter Vol.48; S. 223-227; 1997
- [4.1.8] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima Effect of Crystallite Size on the Catalyst of Alumina-Supported Cobalt Catalyst for Steam Reforming of Ethanol; Reaction Kinetics and Catalysis Letters Vol 63, No. 2, S. 253-259; 1998
- [4.1.9] C.A. Luengo, G.Ciampi, M.O: Cencig, C. Steckelberg, M.A. Laborde; A Novel Catalyst System for Ethanol Gasification; International Journal of Hydrogen Energy; Vol. 17, No. 9, S. 677-681; 1992

- [4.1.10] F. Marino, M. Boveri, J. Jobbagy, G. Baronetti, M. Laborde; Hydrogen Production from Steam Reforming of Bioethanol; James x James; 2000
- [4.1.11] F. Marino, E. Cerella, S. Duhalde, J. Jobbagy, M. Laborde; International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 12, S. 1095; 1998
- [4.1.12] J. Highfield, F. Geiger, E. Ünal; Preliminary Investigations of the Mechanism of Catalytic Steam-Reforming of Ethanol; PSI General Energy Technology;
- [4.1.13] J. Highfield, F. Geiger, E. Ünal; Alkali-Metal Ions as Promoters in Catalysts for Steam Reforming of Simple Alcohols; PSI General Energy Technology;
- [4.1.14] S.W. Cowley, S.C. Gebhard; Internal Report; Colorado School of Mines; 1983; unpublished
- [4.3.1] C. Himmelsbach; Aufbau und Inbetriebnahme eines Reaktors zur Untersuchung der Dampfreformierung von Ethanol: Diplomarbeit Fachhochschule Offenburg; Studiengang Verfahrens- und Umwelttechnik; 1999
- [4.3.2] Brill; Einsatzgebiet von Nickelbasislegierungen; Expert Verlag; S. 25
- [4.4.1] G.W. Bridger, G.C. Chinchen; Hydrocarbon Reforming Catalysts; Catalysts Handbook; Wolfe Scientific Book; S. 82; London; 1970
- [4.5.1] Pamphlete der Firma Süd Chemie; Girdler Katalysator G90 zur Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen; München
- [4.5.2] G. Rotzoll; High-Temperature Pyrolysis of Ethanol; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; Vol. 9, No. 1; S. 43-52; 1985
- [4.5.3] D.L. Trimm; Design of Industrial Catalysts; Elsevier Verlag; Amsterdam; 1980
- [4.5.4] J.R.H. Ross, R.J. Berger, E.B.M. Doesburg, J.G. van Ommen; Nickel Catalyst for internal Reforming in Molten Carbonate Fuel Cells; Applied Catalysis A General No. 143, S. 343 - 365; 1996
- [4.5.5] J.. Stehsted, A. Carlson, T.V.W. Janssens, P.L. Hansen, A.K. Datye; Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl_2O_4 Spinel Supports; Journal of Catalysis No. 197, S. 200 - 209; 2001
- [4.5.6] J.R. Rostrup-Nielsen; Chemical Engineer Program 73; 1977
- [5.1.1] S. Darou; Aufbau und Inbetriebnahme einer Hoch- und Niedertemperatur-Shift-Stufe zur katalytischen CO-Konvertierung; Diplomarbeit Fachhochschule Offenburg; Studiengang Verfahrens- und Umwelttechnik; 1999
- [5.1.2] Firmenschrift Süd-Chemie; Produktbeschreibung G-66 A; Girdler Katalysator G-66 A zur Tieftemperatur CO-Konvertierung; S. 1-6; München; 1990

- [5.1.3] Firmenschrift Süd-Chemie; Produktbeschreibung G-3 C; Girdler Katalysator G-3 C zur CO-Konvetierung bei niedrigen H₂O/Gas-Verhältnissen; S. 1-6; München; 1991
- [5.1.4] J. Moe; Design of water-gas shift reactors; Chemical Engineering Progress; Vol. 58, No.3; 1962
- [5.1.5] D.C. Grenoble; M.M. Estadt, D.F. Ollis; The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction; Journal of Catalysis, Vol. 67, S 90-102; 1981
- [5.1.6] J. Falbe, U. Hasserodt; Katalysatoren , Tenside und Mineralöladditive; Georg Thieme Verlag; Stuttgart; 1978
- [5.1.7] Firmenschrift Süd-Chemie; C18-7 Product Bulletin — Low Temperature Shift Catalyst; 1993
- [5.2.1] V. Formanski; Aufbau und Test eines Methanreformers; Universität-Karlsruhe; Engler-Bunte –Institut, Bereich Feuerungstechnik; Diplomarbeit; 1995
- [6.0.1] F. Durst, A. Kesting, S. Mößbauer, O. Pickenäcker, K. Pickenäcker, D. Trimis; Der Porenbrenner – Konzept , Technik und Anwendungsgebiete; Gaswärme International; Band 46; Heft Nr. 6; S. 300 – 307; 1997
- [6.0.2] F. Durst, K. Pickenäcker, D. Trimis; Porenbrenner – kompakte, emissionsarme Brenner mit großem Leistungsmodul;gwf Gas Erdgas; Band 138; Heft Nr. 2; S. 116 – 123; 1997
- [6.1.1] J. Zeldovich; The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosion; Acta Physicochimica URSS XXI(4), S. 577 – 628; 1946;
- [6.1.2] C.P. Fenimore; Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames; 13 th. International Symposium of Combustion; S. 373 – 380; 1971
- [6.2.1] R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan, L.J.E.Hofer; Catalytic Oxidation of Methan; Ind. Eng. Chem.; Vol. 53, S. 809; 1961
- [6.2.2] J. Giesshoff; Fraunhofer Institut ISE; Abteilung Chemische Energiewandlung und Speicherung; Interner Bericht; Verknüpfung der Wasserstoff- und Erdgastechnik durch moderne Energiewandlungsverfahren; Freiburg; 1996
- [6.2.3] A. Schuler; Entwicklung eines katalytisch betriebenen Methanbrenners und rechnerische Simulation; Dissertation; Universität Karlsruhe; 1995
- [6.2.4] J.A. Wüning, J.G. Wüning; Brenner für die flammlose Oxidation mit geringer NO-Bildung auch bei höchster Luftvorwärmung; Gas-Wärme-International; Vol. 41, No. 10, S. 438 – 444; 1992

- [6.2.5] S. Mößbauer, O. Pickenäcker, K. Pickenäcker, D. Trimis; Application of the Porous Burner Technology in Energy- and Heat-Engineering; Fifth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment; 12 – 15 Juli; Vol.1; S. 519 – 523; Lissabon; Portugal; 1999
- [6.2.6] Homepage des Instituts „Lehrstuhl für Strömungsmechanik“ der Universität Erlangen vom Prof. Dr. Durst; <http://www.lstm.uni-erlangen.de/ber2/>; Erlangen
- [6.2.7] H. Finkbeiner; Fraunhofer Institut ISE; Abteilung Chemische Energiewandlung und Speicherung; Interner Bericht: TPV-Bericht – Stand der Brennertechnik; Freiburg; 1997
- [6.2.8] B. Vogel; Fraunhofer Institut ISE; Abteilung Chemische Energiewandlung und Speicherung; Interner Bericht: Entwicklung eines Methanreformers mit katalytischem Metallwabenreaktor; Freiburg; 1997
- [6.3.1] K. Schwartzwalder, A.V. Somers; Method of Making Porous Ceramic Articles; US-Patent: US 3090094; 21.03.1993
- [6.3.2] J. Adler, H. Heymer, G. Standke; Keramiknetzwerke CeraNet; Vortrag zur Werkstoffwoche 1998; Symposium 9b; München, 1998
- [6.3.3] H. Salmang, H. Scholze; Keramik Teil 2; Springer Verlag Berlin; 1983
- [6.3.4] O. Pickenäcker, K. Pickenäcker, K. Wawrzinek, D. Trimis, W.E.C. Pritzkow, C. Müller, P. Goedtke, U. Pappenburg, J. Adler, G. Standtke, H. Heymer, W. Tauscher, F. Jansen; Neuartige keramische Hochtemperaturbauteile für die Porenbrennertechnik I und II; Keramische Zeitschrift 51, No. 2; 1999
- [6.3.5] Informationsblatt des Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe; Hochsteife Leichtbaustrukturen aus keramischen LigaFill-Schäumen
- [6.3.6] K. Raznjevi; Thermodynamische Tabellen; VDI-Verlag; Düsseldorf; 1977
- [6.3.7] G.F. Hewitt; Heat Exchanger Handbook; Begell House; New York; 1998
- [6.3.8] I.E. Campell; High-Temperature Technology; Wiley; New York; 1956
- [6.5.1] R.M. Fand; B.Y.K. Kim, A.C.C. Lam, R.T. Phan; Resistance to the Flow of Fluids through Simple and Complex Porous Media whose Matrices are Composed of Randomly Packed Spheres; Journal of Fluids Engr., No. 109, S. 268 – 274; 1991
- [6.5.2] K. Pickenäcker, Emissionsarme kompakte Gasheizungssysteme auf der Basis stabilisierter Verbrennung in porösen Medien; Dissertation, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg; 2000
- [7.1.1] Y.Yoshizawa, K. Sasaki, R. Echigo; Analytical study of the Structure of Radiation controlled Flame; International Journal Heat Mass Transfer, Vol. 31, No. 2, S. 311-319; 1988

- [7.1.2] D. Trimis, Verbrennungsvorgänge in porösen inerten Medien; Dissertation, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg; 1995
- [7.6.1] VDI-Wärmeatlas, Auflage 7; Kap. Gb + Gc ; VDI Verlag; 1994
- [7.6.2] S.W. Churchill , H.H.S. Chu; Correlations Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a vertical Plate; International Journal Heat and Mass Transfer, No. 18, S. 1223-1229; 1975
- [7.6.3] S.W. Churchill; Free Convection around Immersed Bodies; Heat Exchanger Design Book, Kap. 2.5.7; VDI Verlag, Düsseldorf; 1983
- [7.6.4] C.R. Wilke, P. Chang; AIChE Journal No.1, S. 264; 1955
- [7.6.5] Data from National Institute of Standards and Technology (NIST); Standard Reference Database 69 - July 2001 Release: NIST Chemistry WebBook; <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [7.6.6] M. Jakubith; Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik; Wiley VCH Verlag; 1998
- [7.6.7] W.R. Gambill; Determine Heat of Vaporization; Chem. Engng. No. 64 ; S. 261-266; 1957
- [7.6.8] R.C. Reid; J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood; The Properties of Gases and Liquids; Third Edition; Mc Graw-Hill Book Company; 1977
- [7.6.9] VDI-Wärmeatlas; VDI Verlag; 1974
- [7.6.10] J.M. Prausnitz, C.A. Eckert, R.V. Orye, J.P. O'Connell; Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria; Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs; New Jersey; 1967
- [7.6.11] R.A.W. Shock; The Evaporation of Binary Mixtures in Forced Convection AERE-Report 7593 Harwell; Oxfordshire; England; 1973
- [7.6.12] VDI-Wärmeatlas, Auflage 7; Kap. Kb 7; VDI Verlag; 1994
- [7.6.13] E.U. Schlünder, E. Tsotsas; Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten; Georg Thieme Verlag Stuttgart; 1988
- [7.6.14] P. Harriot.; Chemical Engineer Journal 10; No. 65; 1975
- [7.6.15] J.J. Schröder; Strömungssieden unterkühlter Flüssigkeiten; VDI-Wärmeatlas Kapitel Hba 11; VDI-Verlag; 1994
- [7.6.16] A.E. Bergles, W.M. Rohsenow; The determination of forced-convection surface boiling heat transfer; ASME Trans. Ser. V 86 S. 365- 372; 1964

- [7.6.17] A. Saha, N. Zuber; Point of net vapor generation and vapor void fraction in subcooled boiling; Proceeding of the 5. International Heat Transfer Conference; Tokyo; Vol IV, S. 175 – 179; 1974
- [7.6.18] K. Stephan; Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden; Springer Verlag, Berlin; 1988
- [7.6.19] P. Preußner; Wärmeübergang beim Verdampfen binärer und tertiärer Flüssigkeitsgemische; Dissertation Ruhr-Universität Bochum; 1978
- [7.6.20] M.A. Abdelsalam; Berechnung des Wärmeübergangs bei der Blasenverdampfung reiner Stoffe mit Hilfe einer Regressionsanalyse; Dissertation Ruhr-Universität Bochum; 1977
- [7.6.21] W. Fritz; Berechnung des Maximalvolumens von Dampfblasen; Phys. Z. 36, S. 379-384; 1935
- [7.6.22] M. Körner, K. Stephan; Berechnung des Wärmeübergangs verdampfender binärer Flüssigkeitsgemische; Chemische Ingenieur Technik Nr. 41, S. 409 - 417; 1969
- [7.6.23] J.C. Chen; Correlation for boiling heat transfer to saturated liquids in convective flow; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., No. 5; S 322-329; 1966
- [7.6.24] L.E. Scriven; On the Dynamics of Phase Growth; Chemical Engineer Science No. 10, S. 1–13; 1959
- [7.6.25] C.H. Diederichsen; Referenzumgebung zur Berechnung der chemischen Exergie; Fortschritt-Bericht VDI, Reihe 19, Nr. 50; VDI-Verlag; Düsseldorf; 1991
- [8.0.1] A.N. Fatsikostas, ; Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reforming of Biomass-Derived Ethanol; Catalysis Today No. 75, S. 145 – 155; 2002

Nomenklatur**Lateinische Zeichen**

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	$[m^2/s]$
B	Verformungsparameter	$[-]$
c_i	Volumenanteil der Komponente i	$[-]$
C_F	Formfaktor	$[-]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[kJ/kg\ K]$
C_p	molare Wärmekapazität	$[kJ/kmol\ K]$
d_A	Abreißdurchmesser	$[m]$
d	Durchmesser	$[m]$
D	Windungsdurchmesser bei einer Wendel	$[m]$
E	Exergie	$[J]$
\dot{E}	Exergiestrom	$[W]$
E_A	molare Aktivierungsenergie	$[kJ/mol]$
$E_{0,i}$	Standardexergie	$[kJ/mol]$
g	Erdbeschleunigung	$[m/s^2]$
$G_{i,0}$	Standard-Gibbsfunktion	$[kJ/mol]$
h	spezifische Enthalpie	$[kJ/kg]$
h_v	spezifische Verdampfungsenthalpie	$[kJ/kg]$
H_v	molare Verdampfungsenthalpie	$[kJ/kmol]$
H_u	molarer unterer Heizwert	$[kJ/kmol]$
k_1	Darcy Permeabilität	$[1/m^2]$
k_2	Non Darcy Permeabilität	$[1/m]$
k_v	Geschwindigkeitskonstante	$[1/s]$
k_0	Frequenzfaktor	$[1/s]$
l	Länge $[m]$	
m	Masse	$[kg]$
\dot{m}	Massenstromdichte	$[kg/m^2s]$
\dot{M}	Massenstrom	$[kg/s]$
M	molare Masse	$[kg/kmol]$
n	Molanzahl	$[mol]$
\dot{n}	Molenstrom	$[mol/s]$

p	Druck (absolut)	[Pa]
p_i	Partialdruck	[Pa]
p_0	Normdruck	[Pa]
p'	Druck gesättigter Flüssigkeit	[Pa]
p''	Druck gesättigter Dampf	[Pa]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
q	Wärmestromdichte	[W/m ²]
r	Porenradius	[m]
R_m	universelle Gaskonstante	[kJ/kmolK]
R	individuelle Gaskonstante	[kJ/kgK]
s	spezifische Entropie	[kJ/kg]
S^*	Abschwächungsfaktor	[-]
S	molare Entropie	[kJ/kmol]
S/C	Steam to Carbon-Verhältnis	[mol _{H2O} /atom _C]
t	Zeit	[s]
t	Temperatur	[°C]
T	absolute Temperatur	[K]
T_0	Normtemperatur	[K]
v	spezifisches Volumen	[m ³ /kg]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
w	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
w_0	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
X	Beladung	[kg/kg]
X	Martinelli Parameter	[-]

Griechische Zeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
β	thermischer Ausdehnungskoeffizient	[1/K]
β_0	Randwinkel zwischen Dampfblase und Wand	[°]
δ	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
Δp	Druckabfall	[Pa]
$\Delta \vartheta$	Temperaturdifferenz	[K]
ε	Emissionsverhältnis	[-]

φ	Abflachungsfaktor	[-]
φ	Stromkennzahl	[-]
φ_{12}	Einstrahlzahl	[-]
γ	Akkommodationskoeffizient	[-]
η	dynamische Viskosität	[Pas]
κ	effektive Luftvorwärmung	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
$\bar{\Lambda}$	modifizierte freie Weglänge der Moleküle	[m]
Λ	mittlere freie Weglänge	[m]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte des Fluids	[kg/m ³]
ρ_{Sch}	Schüttungsdichte	[kg/m ³]
σ	Bolzmannkonstante	[W/m ² K ⁴]
σ	gaskinetischer Stoßdurchmesser	[m]
σ	Lennard-Jones-Kraftkonstante	[pm]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
τ	hydrodynamische Verweilzeit	[s]
Ω	Kollisionsintegral	[-]
Ψ	Porosität	[-]
ζ_i	Molanteil	[-]

Abkürzungen und Indizes

'	gesättigte Flüssigphase
"	gesättigte Dampfphase
ax	axial
A	Abgas
Br	Brennstoff
BS	Blasensieden
BZ	Brennstoffzelle
char	charakteristisch
chem	chemisch
CR	Chemische Reaktion
eff	effektiv
E	Edukt
F	Fluid

FK	Festkörper
G	gasförmig
ges	gesamt
GM	Gasgemisch
hydr	hydraulisch
i	innen
i	Komponentenindex
i,j	Komponente i in Gas Mischung j
krit	kritisch
KS	Strömungssieden
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
L	Liquid
m	Gemisch
m	mittlere
n	normiert
P	Partikel
P	Produkt
PB	Porenbrenner
PK	Porenkörper
r	radial
r	Reaktion
R	Reformat
R	Rohr
Ref	Reformer
RR	Reaktorrohr
rad	Radiation
s	sensible
S	Sieden
Schütt	Katalysatorschüttung
str	Strahlung
U	Umgebung
V	Verlust
W	Wand
WL	Wärmeleitung
WT	Wärmeaustauscher
WÜ	Wärmeübertragung

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol /Bezeichnung	Definition	Formel
Bo Siedekennzahl	$Bo = \frac{\text{Dampfmassenstromdichte}}{\text{Gesamtmassenstromdichte}}$	$Bo = \frac{q}{\dot{m} \cdot \Delta h_V}$
Da Damköhler-Zahl	$Da = \frac{\text{Chemische Reaktionsrate}}{\text{Molekularer Diffusionsrate}}$	$Da = \frac{\tau}{t_R}$
Gr Grashof-Zahl	$Gr = \frac{\text{Auftriebskraft} \cdot \text{Trägheitskraft}}{(\text{Reibungskraft})^2}$	$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot \vartheta \cdot l_{hydr.}^3}{\nu^2}$
Le Lewis-Zahl	$Le = \frac{\text{Thermische Diffusion}}{\text{Molekulare Diffusion}}$	$Le = \frac{a_i}{D_i}$
Nu Nußelt-Zahl	$Nu = \frac{\text{Molekularer Wärmetransport}}{\text{Diffusiver Wärmetransport}}$	$Nu = \frac{\alpha_i \cdot l_{hydr.}}{\lambda_j}$
Pe Peclet-Zahl	$Pe = \frac{\text{Molekularer Transport}}{\text{Diffusiver Transport}}$	$Pe = Re \cdot Pr = \frac{u_i \cdot l_{hydr.}}{a_i}$
Pr Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\text{Kinematische Viskosität}}{\text{Thermische Diffusion}}$	$Pr = \frac{\nu_i}{a_i}$
Ra Rayleigh-Zahl	$Ra = Gr \cdot Pr$	$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot \vartheta \cdot l_{hydr.}^3}{\nu \cdot a}$
Re Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Viskositätskraft}}$	$Re = \frac{w_i \cdot L_{hydr.}}{\nu_i}$

Anhang A1: Berechnung der Stoffdaten

Für die energetische und exergetische Betrachtung des Dampfreformers ist es notwendig, die Stoffdaten für die Gemische des Edukts- und des Produktgases aus den Einzelkomponenten zu berechnen. Im folgenden Kapitel werden die für die Berechnung der Gemischstoffdaten verwendeten Gleichungen und Koeffizienten aufgeführt. Da bei den Versuchsreihen der Dampfreformierung der Reaktionsdruck stets kleiner als 10 bar gewesen ist, kann bei dem Produktgasgemisch von einem idealen Gas ausgegangen werden.

Dichte des Gasgemisches:

Die Dichte der einzelnen Gaskomponenten wird entsprechend dem idealen Gasgesetz mit den individuellen Gaskonstanten R_i nach der Beziehung

$$\rho_i = \frac{p_i}{(R_i \cdot T)} \quad (\text{Gl. A 1.1})$$

bestimmt. Die Dichte des Gasgemisches wird aus den Molanteilen und der Dichte der jeweiligen Gaskomponente gebildet.

$$\rho_m = \frac{M_m}{\sum_{i=1}^l \frac{\xi_i \cdot M_i}{\rho_i}} \quad (\text{Gl. A 1.2})$$

Die mittlere Molmasse des Gemisches wird aus den Molanteilen und den Molmassen der jeweiligen Gaskomponenten berechnet.

$$M_m = \sum_{i=1}^l \xi_i \cdot M_i \quad (\text{Gl. A 1.3})$$

Dynamische Viskosität eines Gasgemisches:

Die dynamische Viskosität der einzelnen Gaskomponenten lässt sich mit Hilfe der Sutherland-Gleichung in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen.

$$\eta_i(T) = \eta_i(T_0) \frac{\left[1 + 0,87 \cdot (T_{krit} / T_0)\right] \left(\frac{T}{T_0}\right)}{\left[1 + 0,87 \cdot (T_{krit} / T)\right]} \quad (\text{Gl. A 1.4})$$

Diese Gleichung ist nicht anwendbar bei polaren Gasen, wie z.B. H_2O und Wasserstoff. Für diese beiden Gase wird die temperaturabhängige dynamische Viskosität aus den Tabellenwerten des VDI-Wärmeatlas interpoliert. Die Viskosität eines Gasgemisches wird nach der folgenden Gleichung berechnet

$$\eta_m(T) = \frac{\sum_{i=1}^l \xi_i \cdot \eta_i(T)}{\sum_{j=1}^l \xi_j \cdot \Phi_{ij}} \quad (\text{Gl. A 1.5})$$

dabei gibt Wilke [7.6.4] für Φ_{ij} folgende Gleichung an:

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\eta_i / \eta_j\right)^{0,5} \cdot \left(M_j / M_i\right)^{0,25}\right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + M_i / M_j\right)\right]^{0,5}} \quad \text{und} \quad \Phi_{ji} = \frac{\eta_j \cdot M_i}{\eta_i \cdot M_j} \cdot \Phi_{ij} \quad (\text{Gl. A 1.6})$$

Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches:

Für die Berechnung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten eines Gasgemisches gilt folgende Beziehung:

$$\lambda_m(T) = \frac{\sum_{i=1}^l \xi_i \cdot \lambda_i(T)}{\sum_{j=1}^l \xi_j \cdot A_{ij}} \quad (\text{Gl. A 1.7})$$

Die temperaturabhängigen Wärmeleitkoeffizienten der verschiedenen Gaskomponenten $\lambda_i(T)$ werden aus den Tabellenwerten des VDI-Wärmeatlas bestimmt. Der Term A_{ij} wird nach der Gleichung gebildet:

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + S_{ij}^{0,5} \cdot \left(M_i / M_j\right)^{0,25}\right]^2}{\left[8 \left(1 + M_i / M_j\right)\right]^{0,5}} \quad (\text{Gl. A 1.8})$$

dabei werden für die Berechnung von S_{ij} die kritischen Daten der jeweiligen Gaskomponenten verwendet.

$$S_{ij} = \left(\frac{T_{krit,j}}{T_{krit,i}}\right)^{0,1667} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{0,5} \left(\frac{p_{krit,i}}{T_{krit,j}}\right)^{0,6667} \cdot \frac{\exp(0,0464 \cdot T / T_{krit,i}) - \exp(-0,2412 \cdot T / T_{krit,i})}{\exp(0,0464 \cdot T / T_{krit,j}) - \exp(-0,2412 \cdot T / T_{krit,j})} \quad (\text{Gl. A 1.9})$$

Molare Wärmekapazität des Gasgemisches:

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei der jeweiligen Reaktionstemperatur werden die molaren Wärmekapazitäten der Edukte und der Produktgaskomponenten berechnet. Tabelle A 1.1 liefert die Koeffizienten a, b, c, d und e für die verschiedenen Komponenten [7.6.5 + 7.6.6] zur Ermittlung der molaren Wärmekapazitäten nach der Gleichung A 1.10.

Tabelle A 1.1: Virialkoeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität [7.6.5, 7.6.6]

Gaskomponente	a	b	c	d	e
Ethanol	9,008	0,214	-8,38*10 ⁻⁵	-1,37*10 ⁻⁹	-
Kohlenmonoxid	25,56759	6,09613	4,054656	-2,671301	0,131021
Kohlendioxid	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638
Methan	-0,703029	108,4773	-42,52157	5,862788	0,678565
Wasserdampf	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139
Wasserstoff	33,1078	-11,508	11,6093	-2,8444	-0,159665

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e/T^2 \quad (\text{Gl. A 1.10})$$

Die molare Wärmekapazität des idealen Gasgemisches wird molanteilig aus den Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten berechnet:

$$C_{pm} = \sum_{i=1}^I \xi_i \cdot C_{pi} \quad (\text{Gl. A 1.11})$$

Molare Enthalpie der Flüssig- und Gasphase von Ethanol und Wasser:

$$h'(T) = a \cdot T + b \cdot T^2 \quad (\text{Gl. A 1.12})$$

$$h''(T) = c + d \cdot T + e \cdot T^2 \quad (\text{Gl. A 1.13})$$

Tabelle A 1.2: Virialkoeffizienten zur Berechnung der molaren Enthalpie von Ethanol und Wasser [7.6.5]

Komponente	a	b	c	d	e
Ethanol	94,006	0,2785	44514	78,63	-0,0847
Wasser	75,1653	0,00211	44997	34,26	-0,0284

Molare Verdampfungsenthalpie des Ethanol/Wasser-Gemisches:

Die Verdampfungsenthalpie wird mit steigender Temperatur kontinuierlich kleiner und nimmt im kritischen Punkt den Wert Null an. Da die Verdampfungsenthalpien für viele Flüssigkeiten im Siedepunkt bekannt sind, kann die temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie gemäß Gambill [7.6.7] durch die Watson-Beziehung beschrieben werden:

$$\frac{\Delta H_{V,2}}{\Delta H_{V,1}} = \frac{(T_{krit} - T_2)^{0,38}}{(T_{krit} - T_1)} \quad (\text{Gl. A 1.14})$$

Die molare Enthalpie des Ethanol/Wassergemisches wird durch die jeweiligen Molanteile der Komponenten beeinflusst.

$$\Delta H_V = \sum_{i=1}^2 \xi_i \cdot \Delta H_{V,i} \quad (\text{Gl. A 1.15})$$

Oberflächenspannung des Ethanol/Wasser-Gemisches:

Die temperaturabhängigen Werte für die Grenzflächenspannung von Ethanol und Wasser können nach Jasper (zitiert in [7.6.8]) durch folgende Gleichung berechnet werden;

$$\sigma(T) = a + b \cdot T \quad (\text{Gl. A 1.16})$$

mit den in Tabelle A 1.3 aufgeführten Koeffizienten für a und b:

Tabelle A 1.3 Koeffizienten zur Berechnung der Oberflächenspannung des Ethanol/Wasser-Gemisches [7.6.8]

Komponente	a	B
Ethanol	46,33	-0,082
Wasser	118,26	-0,1556

Zur Berechnung der Oberflächenspannung des Ethanol/Wasser-Gemisches wird die Beziehung von Weinaug und Katz (zitiert in [7.6.9]) herangezogen.

$$\sigma_m^{0,25} = \sum_i^n \frac{M_i \cdot \sigma_i}{\rho_i - \rho_i''} \cdot \left(\xi_i' \cdot \frac{\rho_m'}{M_m} - \xi_i'' \cdot \frac{\rho_m''}{M_m} \right) \quad (\text{Gl. A 1.17})$$

Die Einheit für die Oberflächenspannung in Gleichung A1.15 und A 1.16 ist dyn/cm.

Dichte des Ethanol/Wasser-Gemisches in der Flüssigphase:

Das molare Volumen von Flüssigkeiten kann nach Prausnitz [7.6.10] durch den folgenden quadratischen Ansatz

$$V_{mol}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (\text{Gl. A 1.18})$$

beschrieben werden, wobei die Koeffizienten a, b und c in Tabelle A 1.4 aufgeführt sind.

Tabelle A 1.4 Koeffizienten zur Berechnung des molaren Volumens für ein Ethanol/Wasser-Gemisch [7.6.10]

Komponente	a	b	c
Ethanol	53,7	-31,11x10 ⁻³	160,0x10 ⁻⁶
Wasser	23,037	-36,42 x10 ⁻³	68,56x10 ⁻⁶

Die Dichte der einzelnen Flüssigkeiten berechnet sich durch den Quotienten aus Molmasse und molarem Volumen. Die Dichte des Flüssigkeitsgemisches kann als linear abhängig von den Volumenanteilen c_i betrachtet werden.

Dynamische Viskosität des Ethanol/Wasser-Gemisches in der Flüssigphase:

Entsprechend den Erläuterungen von Andrade (zitiert in [7.6.9]) wird die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Flüssigkeiten durch folgende Beziehung definiert:

$$\eta(T) = 10^{-6} \cdot a \cdot \rho'^{0,333} \cdot \exp\left[\frac{b \cdot \rho'}{T}\right] \quad (\text{Gl. A 1.19})$$

Die Werte für die Koeffizienten a und b sind in Tabelle A 1.5 aufgeführt.

Tabelle A 1.5 Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität von flüssigen Ethanol bzw. Wasser [7.6.9]

Komponente	a	b
Ethanol	2,28	1,491
Wasser	0,588	1,534

Für die dynamische Viskosität von binären Gemischen hat Tamura (zitiert in [7.6.11]) folgende halbempirische Gleichung angegeben;

$$\eta' = \xi_{Eth} \cdot c_{Eth} \cdot \eta_{Eth} + \xi_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \eta_{H_2O} + 2 \cdot (\xi_{Eth} \cdot c_{Eth} \cdot \xi_{H_2O} \cdot c_{H_2O})^{0,5} \cdot a_{12} \cdot \exp\left[\frac{b_{12}}{T}\right] \quad (\text{Gl. A 1.20})$$

wobei Shock [7.6.11] für ein Ethanol/Wasser-Gemisch die in Tabelle A 1.6 dargestellten Mischungskoeffizienten angibt:

Tabelle A 1.6 Mischungskoeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität eines Ethanol/Wasser-Gemisches in der Flüssigphase [7.6.11]

Koeffizient	Wert	Einheit
a ₁₂	0,859x10 ⁻⁶	Ns/m ²
b ₁₂	2460	K

Wärmeleitfähigkeit des Ethanol/Wasser-Gemisches in der Flüssigphase:

Entsprechend den Ausführungen im VDI-Wärmeatlas [7.6.9] kann die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten durch folgenden Ansatz berücksichtigt werden;

$$\lambda(T)' = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (\text{Gl. A 1.21})$$

wobei für Ethanol und Wasser die in Tabelle A 1.7 dargestellten Koeffizienten berücksichtigt werden:

Tabelle A 1.7 Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von Ethanol und Wasser in der Flüssigphase [7.6.9]

Koeffizient	Ethanol	Wasser
a	0,215	-0,656
b	-57,7x10 ⁻⁶	6760x10 ⁻⁶
c	-0,301 x10 ⁻⁶	-8,5x10 ⁻⁶

Für ein binäres Flüssigkeitsgemisch mit den Komponenten Ethanol und Wasser berechnet sich die Wärmeleitfähigkeit gemäß der von Li (zitiert in [7.6.10]) dargestellten Gleichung:

$$\lambda_m' = c_{Eth}^2 \cdot \lambda_{Eth}' + c_{H_2O}^2 \cdot \lambda_{H_2O}' + 2 \cdot c_{Eth} \cdot c_{H_2O} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{Eth}'} + \frac{1}{\lambda_{H_2O}'} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. A 1.22})$$

Spezifische Wärmekapazität des Ethanol/Wasser-Gemisches in der Flüssigphase:

Die spezifische Wärmekapazität des flüssigen Ethanols kann in guter Näherung als linear abhängig von der Temperatur angesehen werden. Beim Wasser dagegen kann für den interessanten Temperaturbereich in der Flüssigphase ein konstanter Wert von 4,2 angesetzt werden.

$$c_p(T) = a + b \cdot T \quad (\text{Gl. A 1.23})$$

Tabelle A 1.8 zeigt die jeweiligen Koeffizienten a und b für Ethanol und Wasser.

Tabelle A 1.8 Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität von Ethanol und Wasser in der Flüssigphase [7.6.9]

Koeffizient	Ethanol	Wasser
a	-1,419	4,2
b	$13,1 \times 10^{-3}$	—

Anhang A2: Berechnung der Wärmeleitung in einer ruhenden Schüttung

Im folgenden Abschnitt wird die Berechnung der Wärmeleitung in einem ruhenden Festbett basierend auf dem Zellenmodell von Zehner/Bauer/Schlünder [7.613] erläutert. Das Modell ist entsprechend den physikalischen Gegebenheiten dem Typ 3a zuzuordnen, welches durch eine Einheitszelle mit parallelen Wärmestromdichten charakterisiert wird. Dies ist bei einer realen Festbettschüttung nur annähernd möglich, da die Bedingung der parallelen Stromdichten nur im Fall identischer Wärmeleitungen im Fluid und Pellet exakt erfüllt ist.

Der Aufbau der Einheitszelle, die durch ein Viertel eines Zylinders dargestellt wird, ist unterteilt in zwei Bereiche. Der zylindrische Kern wird durch zwei gegenüberliegende Partikelhälften dargestellt. Der zylindrische Mantelbereich wird durch das Fluid repräsentiert.

Die Transportmechanismen in der ruhenden Schüttung sind:

- Wärmeleitung in Festphase
- Wärmeleitung in Fluidphase
- Wärmeleitung im Zwickel zwischen zwei Partikeln und über Feststoffbrücken
- Wärmestrahlung von Partikel zu Partikel in den Hohlräumen (großer Einfluss bei hohen Schüttungstemperaturen)

Bei den Parametern für die Wärmeleitung in Schüttungen wird zwischen primären

- Partikelwärmeleitfähigkeit
- Fluidwärmeleitfähigkeit
- Schüttungsporosität

und sekundären Einflussgrößen

- Wärmeübertragung durch Strahlung (Temperatur, optische Eigenschaften Fluid und Partikel, Partikeldurchmesser, Hohlraumgröße)
- Druckabhängigkeit (Smoluchowski-Effekt, Partikeldurchmesser, freie mittlere Gasmoleküllänge)
- Wärmeübertragung an abgeflachten Kontaktstellen zwischen den Partikeln

unterschieden. Die effektive Wärmeleitfähigkeit in einer ruhenden Schüttung ist eine Funktion folgender Parameter:

$\lambda_{Schütt} = f(\lambda_P, \lambda_F, \psi, p, T, d_P, \text{Partikelform, Korngrößenverteilung, mechanische und optischen Eigenschaften der Partikel, optischen und thermodynamische Eigenschaften des Fluids, Partikelabflachung})$

Die Wärmeleitung im nicht durchströmten Festbett λ_{Bed} im Verhältnis zur Wärmeleitung im Fluid λ_F wird durch den Koeffizienten k_{Bed} definiert:

$$k_{Schütt} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\varepsilon - 1 + \frac{1}{k_G} \right)^{-1} + k_{rad} \right] + \sqrt{1 - \Psi} \cdot [\varphi \cdot k_p + (1 - \varphi) \cdot k_c] \quad (\text{Gl. A 2.1})$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Kerns der Einheitszelle wird charakterisiert durch k_c mit

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 \cdot k_G \cdot k_p} \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{rad})]} \right. \\ \left. + \frac{B+1}{2 \cdot B} \left[\frac{k_{rad}}{k_G} - B \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{rad} \right) \right] - \frac{B-1}{N \cdot k_G} \right\} \quad (\text{Gl. A 2.2})$$

$$N = \frac{1}{k_G} \cdot \left(1 + \frac{k_{rad} + B \cdot k_G}{k_p} \right) - B \cdot \left(\frac{1}{k_G} - 1 \right) \cdot \left(1 + \frac{k_{rad}}{k_p} \right) \quad (\text{Gl. A 2.3})$$

Der Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den untereinander sichtbaren Pelletoberflächen wird durch einen Strahlungsterm k_{rad} berücksichtigt;

$$k_{rad} = \frac{\lambda_{rad}}{\lambda_F} = \frac{4\sigma}{(2/\varepsilon) - 1} \cdot T^3 \cdot \frac{d}{\lambda_F} \quad (\text{Gl. A 2.4})$$

wobei $\sigma = 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ der Strahlungskoeffizient eines schwarzen Körpers ist und $\varepsilon = 0,9$ der Emissionskoeffizient des Pellets. Sofern ein Gas von festen Oberflächen umgeben ist, verringert sich seine Wärmeleitung mit abnehmendem Druck. Dieses Verhalten ist identisch mit der Wärmeleitung in einer Schüttung. Der sogenannte Smoluchowski-Effekt wird maßgeblich durch den Druckterm k_G erfasst;

$$k_G = \frac{\lambda_G}{\lambda_F} = \left(1 + \frac{\bar{\Lambda}_i}{d} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. A 2.5})$$

der im Wesentlichen durch die modifizierte freie Weglänge der Moleküle $\bar{\Lambda}$ beeinflusst wird

$$\bar{\Lambda}_i = 2 \cdot \frac{2 - \gamma_i}{\gamma_i} \sqrt{\frac{2\pi \cdot R_m \cdot T}{M_i} \frac{\lambda_i}{p(c_{p,G} - R_m / M_i)}} \quad (\text{Gl. A 2.6})$$

Der Akkommodationskoeffizient γ_i wird durch folgende Gleichung berechnet:

$$\lg \left(\frac{1}{\gamma_i} - 1 \right) = 0,6 - \frac{(1000K / T) + 1}{C_i} \quad (\text{Gl. A 2.7})$$

Die Größe C ist abhängig von der Molmasse des Gases (He: $C=50$; H_2O : $C=3,6$; Luft: $C=2,8$). Die Abflachung der Pellets infolge externer Kräfte, oder bedingt durch das Eigengewicht der Schüttung, wird durch den Abflachungsfaktor φ (Keramikugeln $\varphi = 0,0077$) und den Verformungsparameter B definiert:

$$B = C_F \cdot \left[\frac{(1 - \Psi)}{\Psi} \right]^{10/9} f(\zeta) \quad (\text{Gl. A 2.8})$$

In einem Festbett bestehend aus kugelförmigen Pellets wird für die Schüttungsporosität ein Wert von $\Psi = 0,4$ angenommen. Der Formfaktor C_F charakterisiert die Geometrie des Pellets (Kugeln $C_F = 1,25$; Zylinder $C_F = 2,5$). Die Verteilungsfunktion f soll den Einfluss einer polydispersen Schüttung berücksichtigen und kann somit bei einer monodispersen Schüttung vernachlässigt werden. Die Wärmeleitung in einem Pellet λ_P setzt sich aus zwei separaten Wärmetransportmechanismen zusammen. Aus der Wärmeleitung des Festkörpers λ_{FK} und der Wärmeleitung des Fluids in den Poren des Festkörpers $\lambda_{F,eff}$. Mit dem Ansatz von Harriot [7.6.14];

$$\frac{\lambda_P}{\lambda_{FK}} = \left(\frac{0,1 \cdot d_p}{1 + 0,1 \cdot d_p} \right)^2 + \frac{\lambda_{F,eff}}{\lambda_{FK}} \cdot \left(1 - \frac{0,1 \cdot d_p}{1 + 0,1 \cdot d_p} \right)^2 + \left[1 + 0,1 \cdot d_p + \left(\frac{\lambda_{F,eff}}{\lambda_{FK}} \frac{0,1 \cdot d_p}{1 + 0,1 \cdot d_p} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (\text{Gl. A 2.9})$$

kann das Diagramm in Bearns [4.0.1, S.82] hergeleitet werden und somit die Partikelwärmeleitung in Abhängigkeit von der Porosität Ψ und der effektiven Wärmeleitung des Fluids $\lambda_{F,eff}$ bestimmt werden. Die Wärmeleitung des Fluids in den Poren $\lambda_{F,eff}$ wird direkt durch die Wärmeleitung des Fluids λ_F beeinflusst;

$$\lambda_{F,eff} \approx \frac{\lambda_F}{1 + 2 \frac{\bar{\Lambda}_F}{d}} \quad (\text{Gl. A 2.10})$$

Die mittlere freie Weglänge eines Gases kann mit guter Näherung aus einer Beziehung mit der freien Weglänge von Luft hergeleitet werden, wobei die Viskosität und die mittlere freie Weglänge der Luft ($\nu_{Luft} = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $\bar{\Lambda}_{Luft} = 6,54 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) auf den Normdruck p_0 und die Temperatur $T_0 = 373 \text{ K}$ bezogen ist.

$$\frac{\bar{\Lambda}_F}{\bar{\Lambda}_{Luft}} = \left(\frac{M_F}{M_{Luft}} \right)^{0,5} \frac{\nu_F}{\nu_{Luft}} \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} \quad (\text{Gl. A 2.11})$$

Die Tabelle 2.1 zeigt die berechneten Einflussgrößen auf die Wärmeleitung in nicht durchströmten Festbetten.

Tabelle A 2.1: Charakteristische Größen der Wärmeleitung in einer Schüttung

Strahlungsterm	k_{rad}	3,54	Bezog. WL Kern	k_C	9,30	Eff. WL Poren	λ_{Pore}	2,97
Druckterm	K_G	0,99	Bezog. WL Schütt.	$k_{Schütt}$	7,54	WL-Koef. Schütt.	$\lambda_{Schütt}$	1,18
Verformungsp.	B	1,41	Bezog. WL Partikel	k_P	19,06			

Anhang A3: Berechnung der Wärmeleitung in einer durchströmten Schüttung

Bei der durchströmten Schüttung setzt sich der der radiale Wärmetransport aus zwei unterschiedlichen Anteilen zusammen.

- durch dissipative Quervermischung der Fluidpartikel
- durch Feststoffleitung von Pellet zu Pellet

Da eine geringe Wechselwirkung zwischen diesen beiden Wärmeleitungsmechanismen besteht können sie additiv zusammengefasst werden. Der Index i steht für die radiale bzw. axiale Richtung.

$$\frac{\Lambda_i}{\lambda_F} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} + \frac{Pe_0}{K_i} \quad (\text{Gl. A 3.1})$$

$\lambda_{Schütt}$ entspricht der Wärmeleitung in der ruhenden Schüttung (s. Anhang A2). Die Pecelt Zahl wird durch das Verhältnis aus konvektiv übertragener Wärme und Wärmeleitung definiert

$$Pe_0 = \frac{w_0 \cdot \rho_F \cdot c_{p,F} \cdot d}{\lambda_F} \quad (\text{Gl. A 3.2})$$

Für die dissipative Stoffübertragung sind die Einflussfaktoren identisch zur Wärmeleitung, es gilt:

$$\frac{D_i}{\delta} = \frac{\delta_{Schütt}}{\delta} + \frac{Pe_0}{K_i} \quad (\text{Gl. A 3.3})$$

$$Pe_0 = \frac{w_0 \cdot d}{\delta} \quad (\text{Gl. A 3.4})$$

In axialer Richtung ist K_{ax} gleich 2. Im radialen Fall wird K_i bedeutend durch die radiale Ungleichverteilung des Strömungsprofils und die Transportmechanismen im Reaktor beeinflusst. Dieser Einfluss wird durch das Durchmesser Verhältnis von Reaktor und Pellet erfasst, wobei bei einer unendlich ausgedehnten Schüttung $K_{r,\infty}$ gleich 8 ist.

$$K_r = K_{r,\infty} \cdot \left[2 - \left(1 - \frac{2}{d_i / d_p} \right)^2 \right] \quad (\text{Gl. A 3.5})$$

Das Verhältnis von der Diffusion in der Schüttung zur Diffusion im feststofffreien Raum wird allein durch die Porosität bestimmt und kann nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$\frac{\delta_{Schütt}}{\delta} = 1 - (1 - \Psi)^{0,5} \quad (\text{Gl. A 3.6})$$

Der binäre Diffusionskoeffizient des gasförmigen Ethanol im Wasserdampf $\delta_{\text{Eth},\text{H}_2\text{O}}$, ist nach Hirschfelder [4.0.1] durch die folgende Beziehung definiert:

$$\delta_{\text{Eth},\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{[T^3 (1/M_{\text{Eth}} + 1/M_{\text{H}_2\text{O}})]}{p \sigma_{\text{Eth},\text{H}_2\text{O}}^2 \Omega_{\text{Eth},\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. A 3.7})$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient berechnet sich für das dampfförmige Ethanol im Wasserdampf zu $0,959 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer mittleren Temperatur von 633 °C und einem Druck von $1,013 \text{ bar}$.

Die kritische Peclet Zahl dient zur Beurteilung des Transportmechanismus in der durchströmten Schüttung.

$$Pe_{0,kr} = \frac{\lambda_{Schütt}}{\lambda_F} \cdot K_r \quad \text{bzw.} \quad Pe_{0,kr} = \frac{\delta_{Schütt}}{\delta} \cdot K_r \quad (\text{Gl. A 3.8})$$

Anhang A 4: Berechnung der internen Wärmeaustauscher des Reformers

Für die Berechnung der drei Wärmeaustauscherzonen des Reformers (s. Bild 7.3) für die Vorwärmung, Verdampfung und Überhitzung der Edukte werden verschiedene Prozessmechanismen zugrunde gelegt.

Die Vorwärmung des Edukts erfolgt in der Spirale im Reaktorboden. Für die Berechnung wird die Wärmeübertragung in einer Rohrwendel nach Kapitel Gb und Gc des VDI-Wärmeatlas [7.6.1] betrachtet. Die geometrische Steigung der Wendel wird gleich Null gesetzt. Im Folgenden sind die wichtigsten Formeln aufgeführt. Die kritische Reynoldszahl ist auf Grund der dämpfenden Wirkung der Sekundärströmung höher als bei der einfachen Rohrströmung.

$$Re_{krit} = 2300 \cdot \left[1 + 8,6 \cdot \left(\frac{d_{hydr}}{D} \right)^{0,45} \right] \quad (\text{Gl. A 4.1})$$

Für die Rohrströmung in der Wendel berechnet sich für alle Lastfälle eine Reynoldszahl, die kleiner als Re_{krit} ist. Somit wird die Nusselt Zahl für den laminaren Strömungsfall nach der folgenden Gleichung A 4.2 berechnet;

$$Nu = \left[3,66 + 0,08 \cdot \left[1 + 0,8 \cdot \left(\frac{d_i}{D} \right)^{0,9} \right] \cdot Re^m \cdot Pr^{0,334} \right] \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,14} \quad (\text{Gl. A 4.2})$$

mit

$$m = 0,5 + 0,2903 \cdot \left(\frac{d_{hydr}}{D} \right)^{0,194} \quad (\text{Gl. A 4.3})$$

Für den Windungsdurchmesser wird der mittlere Spiraldurchmesser $D = 39$ mm verwendet. Die Anzahl der Windungen liegt bei der Spirale bei 5,2. Der maximale und minimale Durchmesser ist 55,6 bzw. 17,5 mm und die Kanalhöhe und -breite jeweils 3 mm. Es ergibt sich somit eine Rohrlänge von 638 mm.

Die Verdampfung im Spiralrohr und den senkrechten Rohren des inneren Wärmeaustauschers kann von den physikalischen Gegebenheiten in drei Hauptbereiche unterteilt werden;

1. Unterkühltes Sieden α_{US}
2. Vollausgebildetes Blasensieden (Sättigungssieden) α_{BS}
3. Strömungssieden α_{KS}

Beim unterkühlten Sieden kann durch die Energiebilanz zwischen der, über die Rohrwandung dem flüssigen Eduktstrom zugeführte Wärmestromdichte und dem vom Fluid aufgenommenen Enthalpiestrom bestimmte Punkte zwischen Eintritt und Sättigungszustand definiert werden. Nach Schröder [7.6.15] gilt über den gesamten Bereich des unterkühlten Siedens:

$$\frac{\dot{m} \cdot (h' - h)}{4 \dot{q}_m} = \frac{\Delta L}{d_{hydr.}} = \frac{Ph}{Bo_{bm}} \quad (\text{Gl. A 4.4})$$

Bei schlecht wärmeleitenden Werkstoffen und dünnwandigen Rohren ist mit einer Abnahme des umfangsgemittelten Wärmeübergangs zu rechnen. Da der Reaktorboden aus massivem Material gefertigt ist, bedeutet dies für den vorliegenden Fall, dass bei der hohen Wärmekapazität des Reaktorbodens mit einer über den gesamten Umfang gemittelten Wärmestromdichte gerechnet werden kann. Der Initialpunkt ist durch den Siedebeginn gekennzeichnet, sobald an der Wandung des rechteckigen Spiralrohrquerschnittes die ersten Blasen entstehen. Gleichzeitig erfolgt allerdings kein Anstieg des Dampfgehaltes, da infolge der Unterkühlung des Eduktstroms die Blasen direkt im wandnahen Bereich wieder kollabieren. Dies führt zu einer Verbesserung des Wärmetransportes im Vergleich zur rein konvektiven Wärmeübertragung.

Der Initialpunkt kann als Funktion von der Phasenkenzahl und der Siedekennzahl an dem Ort (i) bestimmt werden, wobei gilt:

$$Ph_i = \frac{h_i - h'}{\Delta h_v} = \frac{c_p}{\Delta h_v} \cdot \left[\frac{\dot{q}_m}{\alpha(l_i)} - (T_w - T_s)_i \right] = - \frac{\Delta L_i}{d_{hydr.}} 4 Bo_b \quad (\text{Gl. A 4.5})$$

die örtliche Nusselt-Zahl für die laminare Strömung ist definiert durch;

$$Nu(l) = \frac{\alpha(l)d}{\lambda} = 4,36 \cdot \left[1 + \left(0,0292 \cdot Pe \cdot \frac{d}{l} \right)^2 \right]^{0,15} \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,14} \quad (\text{Gl. A 4.6})$$

Die Wandüberhitzung am Initialpunkt kann durch die Beziehung von Bergles [7.6.16] berechnet werden

$$(T_w - T_s)_i \cdot \frac{5}{9} \cdot \left[\left(\frac{\dot{q}}{1120} \right)^{0,463} p^{-0,535} \right]^{p^{0,0234}} \quad (\text{Gl. A 4.7})$$

Ein Anwachsen des Dampfgehaltes erfolgt erst ab Beginn der Nettodampfentwicklung. Dies ist die Stelle (n), wo die Kondensationswärme der wandnahen Dampfblasen nicht mehr ausreicht um den gesamten, von außen zugeführten, Wärmestrom an das gering unterkühlte Fluid abzugeben.

$$\frac{\left(T_s - \bar{T}_F \right)_n \lambda'}{\dot{q} d_{hydr.}} = \frac{Ph_0}{Pe \cdot N_b} = 4 \cdot \frac{Bo_{bm}}{Pe \cdot Bo_b} \cdot \frac{\Delta L_n}{d_{hydr.}} = C_1 \quad (\text{Gl. A 4.8})$$

Die Konstante $C_1 = 455^{-1}$ hat nach Saha [7.6.17] einen Gültigkeitsbereich von $Pe < 70000$. Die berechneten Werte für den Sättigungs-, Initial- und Nettodampfentwicklungspunkt sind in der folgenden Tabelle für 2 Lastfälle für die Betriebsparameter $S/C = 4 \text{ mol}_{H_2O}/\text{atom}_C$; $p = 1 \text{ bar}$ aufgelistet.

Tabelle A 4.1: Charakteristische Daten des Strömungssiedens unterkühlter Flüssigkeiten im Spiralrohr-WT bei den Betriebsparametern $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_C$; $p = 1 \text{ bar}$; Lastfall 100%

	Lastfall 100 %	Einheit
Abstand Eintritt-Sättigung	513,8	[mm]
Abstand Eintritt-Initialpunkt	340,0	[mm]
Abstand Eintritt-Nettodampferzeugung	495,8	[mm]

Die Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich des Blasensiedens α_{BS} und Strömungssiedens α_{KS} basiert auf der Literatur von Stephan [7.6.18] und den experimentellen Ergebnissen von Preußner [7.6.19]. Diese beiden Wärmeübertragungsmechanismen können additiv zusammengefasst werden. Dabei wird der Wärmeübergangskoeffizient für diese beiden Bereiche durch folgende Gleichung definiert:

$$\alpha_{23} = S \cdot \alpha_{BS} + F \cdot \alpha_{KS} \quad (\text{Gl. A 4.9})$$

Beim Blasensieden haben der Massenstrom und der Dampfgehalt in der Strömung keinen bedeutenden Einfluss auf die Wärmeübertragung, so dass der Wärmeübergangskoeffizient durch das Sättigungssieden in der freien Strömung nach Abdelsalam [7.6.20] bestimmt werden kann, wobei die Nusselt-Zahl durch die Gleichung A 4.10 beschrieben wird.

$$Nu = 0,0871 \cdot \left(\frac{q \cdot d_A}{\lambda' \cdot T_s} \right)^{0,674} \left(\frac{\rho''}{\rho'} \right)^{0,156} \left(\frac{\Delta h_v \cdot d_A^2}{a'^2} \right)^{0,371} \left(\frac{a'^2 \cdot \rho'}{\sigma \cdot d_A} \right)^{0,35} Pr^{-0,162} \quad (\text{Gl. A 4.10})$$

Der Abreißdurchmesser d_A einer kugelförmig ausgebildeten Blase ist linear abhängig vom Randwinkel β_0 zwischen der Rohrwand und der Dampfblase und kann entsprechend Fritz [7.6.21] durch die Gleichung A 4.11 dargestellt werden:

$$d_A = 0,851 \cdot \beta_0 \cdot \left(\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} \right)^{0,5} \quad (\text{Gl. A 4.11})$$

Dabei wird für Ethanol ein Randwinkel β_0 von 35° und für Wasser ein β_0 von 45° eingesetzt.

Beim Blasenverdampfen binärer Gemische, die keine oberflächenaktiven Komponenten enthalten ist der tatsächliche Wärmeübergang geringer, als der mit den Molanteilen der Einzelkomponente gewichtete idealisierte Wärmeübergang. Die bevorzugte Verdampfung des leichter siedenden Ethanols führt zu einer Verarmung dieser Komponente in der blasenumhüllenden Grenzschicht. Dadurch haben der Stofftransport des Ethanols aus der Kernströmung in die Grenzschicht und somit auch die stoffspezifischen Kenngrößen des Gemisches wie z.B. Wärmeleitung, Oberflächenspannung und Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf den Siedevorgang.

Die Anreicherung der schwer siedenden Komponente Wasser in der Grenzschicht führt zu einem örtlichen Anstieg der Siedetemperatur. Dadurch verringert sich die treibende Temperaturdifferenz zwischen Dampfblase und Verdampferwand, und daraus resultierend wird auch der übertragene Wärmestrom kleiner. Somit ist gemäß Körner [7.6.22] bei Gemischen zur Übertragung einer

vorgegebenen Wärmestromdichte eine höhere Wandüberhitzung $\Delta\vartheta$ als im idealisierten Fall $\Delta\vartheta_{id}$ notwendig:

$$\Delta\vartheta = \frac{\dot{q}}{\alpha_{BS}} = \Delta\vartheta_{id} + \Delta\vartheta_z \quad (\text{Gl. A 4.12})$$

Zur Berechnung der idealisierten Temperaturdifferenz werden die Temperaturdifferenzen der einzelnen Komponenten Ethanol $\Delta\vartheta_{Eth}$ und Wasser $\Delta\vartheta_{H_2O}$ berücksichtigt. Dabei werden die jeweiligen Wärmeübergangskoeffizienten durch den Ansatz von Abdelsalam (Gl. A 4. 10) bestimmt.

$$\Delta\vartheta_{id} = \xi_{Eth.} \cdot \Delta\vartheta_{Eth.} + \xi_{H_2O} \cdot \Delta\vartheta_{H_2O} \quad (\text{Gl. A 4.13})$$

Der Zusatzterm $\Delta\vartheta_z$ berücksichtigt die Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung der leichter siedenden Komponente Ethanol.

$$\Delta\vartheta_z = \Delta\vartheta_{id} \cdot A_0 \cdot \left(0,88 + 0,12 \cdot \frac{p}{p_0} \right) \cdot |\xi''_{Eth.} - \xi'_{Eth.}| \quad (\text{Gl. A 4.14})$$

Die Konstante A_0 ist für ein Ethanol/Wasser-Gemisch von Preußner [7.6.19] experimentell mit 0,71 bestimmt worden. Für den 100 % Lastfall, bei dem ein Wärmestrom von 205213 W/m² für die Verdampfung des Ethanol/Wasser-Gemisches benötigt wird, sind in der folgenden Tabelle A 4.2 die berechneten Werte für den Bereich des Blasensiedens angegeben.

Tabelle A 4.2: Berechnete Werte für das Blasensieden des Ethanol/Wasser-Gemisches bei den Betriebsparametern S/C = 4 mol_{H₂O}/atomc; p = 1 bar; Lastfall 100%

	Lastfall 100 %	Einheit
WÜ-Koeffizient beim Blasensieden der reinen Komponente Wasser	13949	W/m ² K
WÜ-Koeffizient beim Blasensieden der reinen Komponente Ethanol	9992	W/m ² K
WÜ-Koeffizient beim Blasensieden des Ethanol/Wasser-Gemisches	10674	W/m ² K
Idealisierter Temperaturabstand $\Delta\vartheta_{id}$	15,39	K
zusätzlicher Temperaturabstand $\Delta\vartheta_z$	3,86	K

Infolge des verringerten Stoffstroms der leichter siedenden Komponente an die Blasengrenzfläche kommt es bei einem Zweistoffgemisch, wie dem Ethanol/Wassermedium, zur Stoffverarmung im Bereich der Dampfblasenbildung und zu einer Limitierung der Blasenentstehung durch das Ethanol. Dies führt zu einer Verringerung des Wärmeübergangskoeffizienten.

Außerdem ist bei der erzwungenen Strömung durch den steileren Temperaturgradienten in der Grenzschicht der Wärmeleitungsanteil von der Wand in die Kernströmung größer, wodurch die Blasenbildung in der Grenzschicht unterdrückt wird. Dieses Phänomen wird bei Chen [7.6.23] durch den Abschwächungsfaktor S^* berücksichtigt.

$$S^* = S \cdot \frac{\Delta\vartheta^*}{\Delta\vartheta} = \frac{1}{1 + 2,53 \cdot 10^{-6} \cdot (Re^*)^{1,17}} \cdot \frac{\Delta\vartheta^*}{\Delta\vartheta} \quad (\text{Gl. A 4.15})$$

Der Quotient der Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta^*/\Delta\vartheta$ ist durch das Verhältnis zwischen der Flüssigkeitsüberhitzungen in einem Zweistoffgemisch mit Konzentrationsgradienten ($\Delta\vartheta^*$) und ohne Konzentrationsgradienten ($\Delta\vartheta$) definiert. Dadurch wird nach Scriven [7.6.24] der Einfluss der Diffusion auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Dampfblase berücksichtigt. Die Abbildung A 4.1 zeigt das Verhältnis der Flüssigkeitsüberhitzungen $\Delta\vartheta^*/\Delta\vartheta$ in Abhängigkeit vom Ethanolflüssiganteil. Außerdem wird der molare Anteil des Ethanols in der Dampfphase ζ_{Eth} in Abhängigkeit vom molaren Ethanolanteil in der Flüssigphase ζ_{Eth} beim Ethanol/Wasser-Gemisch dargestellt.

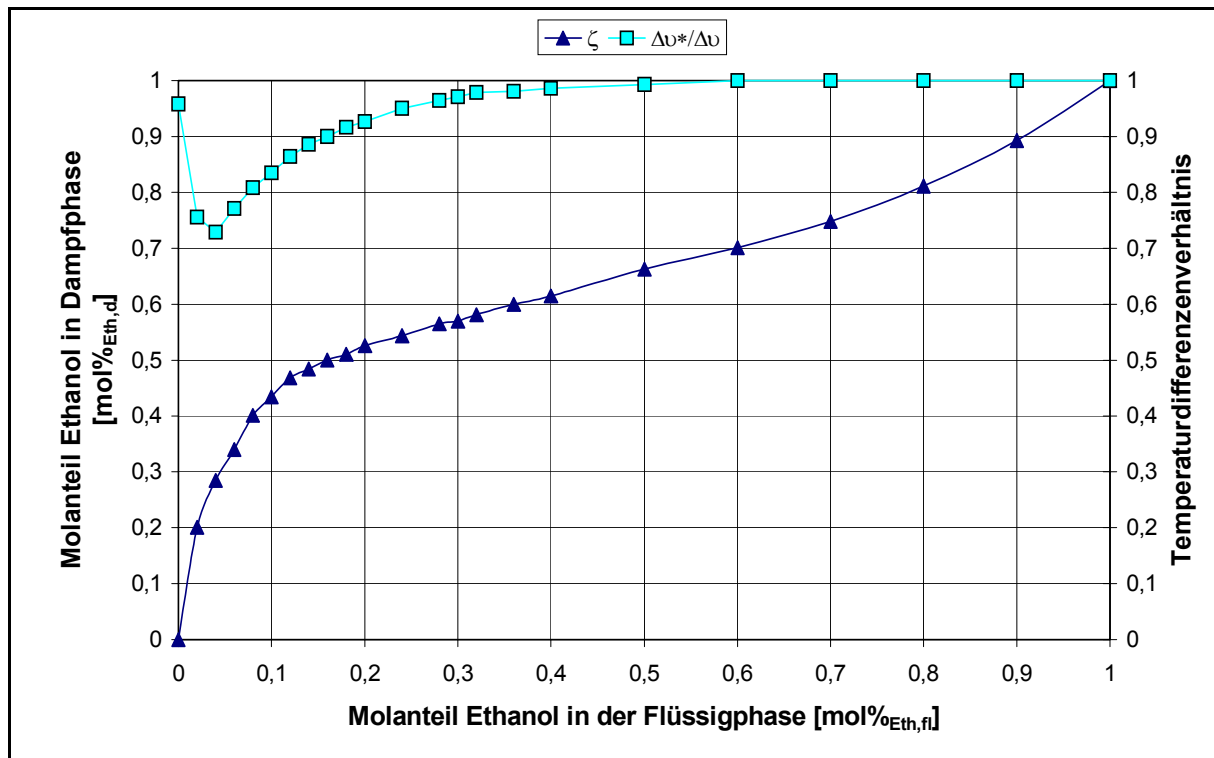


Abbildung A 4.1: molarer Ethanolanteil in der Dampfphase und Temperaturdifferenzenverhältnis in Abhängigkeit von dem molaren Ethanolanteil in der Flüssigphase [7.6.24]

Bei der Betrachtung des molaren Ethanolgehaltes in der Dampfphase wird deutlich, dass bei kleinem Molanteil von Ethanol in der Flüssigphase, wie es bei $S/C = 4 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{atom}_C$ der Fall ist, schon geringe Konzentrationsänderungen in der Flüssigkeitsgrenzschicht ausreichen, um große Änderungen bei der Dampfzusammensetzung hervorzurufen.

Die Reynoldszahl bei einem Flüssigkeitsgemisch wird in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsanteil in der Strömung gebildet.

$$Re^* = Re \cdot F^{1,25} = \frac{\dot{m} \cdot (1-x) \cdot d_{\text{hydr.}}}{\eta'} \cdot F^{1,25} \quad (\text{Gl. A 4.16})$$

Der konvektive Anteil bei der Wärmeübertragung in einer einphasig erzwungenen Strömung wird durch die Dittus-Boelter-Kraussold-Gleichung beschrieben:

$$\alpha_{KS} = \frac{\lambda'}{d_{hydr.}} 0,023 \cdot \left[\frac{m \cdot (1-x) \cdot d_{hydr.}}{\eta'} \right]^{0,8} Pr^{0,4} \quad (\text{Gl. A 4.17})$$

Bedingt durch die Anwesenheit der Dampfblasen, und daraus resultierend durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit in der Kernströmung, verbessert sich die Wärmeübertragung gegenüber einer reinen einphasigen Flüssigkeitsströmung. Dies wird durch den Verstärkungsfaktor F berücksichtigt;

$$F = 1 + 2,4 \cdot 10^4 \cdot Bo^{1,16} + 1,37 \cdot X^{-0,86} \quad (\text{Gl. A 4.18})$$

der neben der Siedekennzahl auch noch durch den Martinelli Parameter X beeinflusst wird.

$$X = \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,875} \left(\frac{\rho''}{\rho'} \right)^{0,5} \left(\frac{\eta'}{\eta''} \right)^{0,125} \quad (\text{Gl. A 4.19})$$

Die spezifische Verdampfungsenthalpie des Ethanol/Wassergemischs beträgt bei S/C = 4 mol_{H2O}/atom_C 1303 kJ/kg. Die Wärmestromdichte hat bei der Verdampfung im 100% Lastfall einen Wert von 205213 W/m², bei einem Massenstrom von 1,62 kg/h.

Somit berechnet sich der Wärmeübergangskoeffizient für den Bereich des Blasensiedens α_{BS} nach der Gleichung A 4.10 mit 10674 W/m²K. Der Wärmeübergangskoeffizient für den Bereich des Strömungssiedens α_{KS} in Abhängigkeit vom Dampfgehalt ist in Tabelle A 4.3 dargestellt. Außerdem ist der aus dem Blasensieden und Strömungssieden gemäß Gleichung A 4. 9 zusammengefasste Wärmeübergangskoeffizient α_{23} aufgelistet.

Tabelle A 4.3: Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Dampfgehalt; 100% Last; S/C = 4 mol_{H2O}/atom_C; p = 1 bar

Dampfgehalt x	Wärmeübergangskoeffizient [W/m ² K]	
	α_{KS}	α_{23}
0,1	584	20323
0,2	531	20152
0,3	478	19877
0,4	422	19529
0,5	365	19117
0,6	305	18641
0,7	242	18094
0,8	175	17452
0,9	100	16650
1,0	16	15450

Die Überhitzung in dem Rohrwärmeaustauscher, die sich an den Verdampfungsprozess anschließt, erfolgt durch erzwungene Konvektion in der Rohrströmung und wird nach dem Kapitel Gb im VDI-Wärmeatlas [7.6.1] berechnet. Ebenso wird die Wärmeübertragung in der Eduktzuführung zwischen Rohrwärmeaustauscher und Katalysatorschüttung durch erzwungene Konvektion übertragen. Die Berechnung der Nusseltzahl erfolgt in Abhängigkeit von der Art der Strömungsform. Beim 100 %

Lastfall stellt sich beim Durchströmen des Rohrwärmeaustauschers ein turbulentes Strömungsprofil ein. Dementsprechend wird die Nusseltzahl durch folgende Gleichung A 4.17 charakterisiert.

$$Nu_m = \frac{(1,82 \cdot \log_{10} \cdot Re - 1,64)^{-2} / 8 \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot [(1,82 \cdot \log_{10} \cdot Re - 1,64)^{-2} / 8]^{0,5} \cdot (Pr^{0,667} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_{hydr}}{l} \right)^{0,667} \right] \quad (\text{Gl. A 4.20})$$

In den 8 sternförmig angeordneten Rohren direkt vor dem Eintritt in die Katalysatorschüttung bildet sich eine laminare Strömungsform aus. Für diesen Fall wird die Nusseltzahl mit der Gleichung A 4.18 bestimmt.

$$Nu_m = \left\{ 4,364^3 + 0,6^3 + \left[1,953 \cdot \left(Re \cdot Pr \frac{d_{hydr}}{l} \right)^{0,334} - 0,6 \right]^3 \right\}^{0,334} \quad (\text{Gl. A 4.21})$$

Anhang A 5: Berechnung der Einstrahlzahlen für die Strahlungswärme vom Porenkörper auf den Reaktorringspalt

Bei der Energieübertragung durch Strahlung zwischen Porenkörper und Reaktorinnenrohr trifft nicht die gesamte vom Porenkörper emittierte Energie auf der Oberfläche des Reaktorrohrs auf. Diese Abweichungen zum idealen Fall werden hauptsächlich durch die geometrische Anordnung der beiden Oberflächen zueinander beeinflusst.

Aus der allgemeinen Gleichung für die Einstrahlzahl zwischen zwei Flächenelementen A_1 und A_2 mit dem Abstand s und den Winkeln β_1 und β_2 zwischen den jeweiligen Flächennormalen

$$\varphi_{12} = \frac{1}{\pi \cdot A_1} \cdot \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \beta_1 \cdot \cos \beta_2}{s^2} dA_1 dA_2 \quad (\text{Gl. A 5.1})$$

können, für die Geometrie zweier konzentrisch zueinander angeordneter Zylinder, deren Einstrahlzahlen bestimmt werden [7.6.12].

$$\begin{aligned} \varphi_{RR-PK} = & \frac{1}{(r_{RR} / r_{PK})} - \frac{1}{\pi \cdot (r_{RR} / r_{PK})} \\ & \cdot \left\{ \arccos \left(\frac{(h / r_{PK})^2 + (r_{RR} / r_{PK})^2 - 1}{(h / r_{PK})^2 - (r_{RR} / r_{PK})^2 + 1} \right) - \frac{1}{2 \cdot (h / r_{PK})} \cdot \right. \\ & \left[\sqrt{((h / r_{PK})^2 + (r_{RR} / r_{PK})^2 - 1 + 2)^2 - 4 \cdot (r_{RR} / r_{PK})^2} \right] \\ & + \arccos \left(\frac{(h / r_{PK})^2 + (r_{RR} / r_{PK})^2 - 1}{((h / r_{PK})^2 - (r_{RR} / r_{PK})^2 + 1) \cdot (r_{RR} / r_{PK})} \right) \\ & + ((h / r_{PK})^2 - (r_{RR} / r_{PK})^2 + 1) \cdot \arcsin \left(\frac{1}{(r_{RR} / r_{PK})} \right) \\ & \left. - \frac{\pi \cdot (h / r_{PK})^2 - (r_{RR} / r_{PK})^2 + 1}{2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{Gl. A 5.2})$$

$$\varphi_{PK-RR} = \frac{A_R}{A_P} \cdot \varphi_{RR-PK} \quad (\text{Gl. A 5.3})$$

Anhang A 6: Berechnung der Reaktorwärmeverluste durch freie Konvektion

Die in Kapitel 7.6 erwähnten Wärmeverluste des Reaktors addieren sich aus den Wärmeströmen durch freie Konvektion über die Reaktorwandung und die Wärmeströme basierend auf der Wärmeleitung über die Rohranschlüsse zum Reaktor.

Zur Berechnung der Wärmeverluste durch freien Konvektion über die Oberfläche des Reaktorrohrs wird die Gleichung von Churchill [7.6.2 + 7.6.3] verwendet;

$$Nu = \left[0,825 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f_1(Pr))^{0,1667} \right]^2 \quad (\text{Gl. A 6.1})$$

mit

$$f_1(Pr) = \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{\frac{16}{9}} \quad (\text{Gl. A 6.2})$$

Die Wärmeverluste über den Reaktorboden bzw. den Reaktordeckel werden mit der Gleichung A 6.2 berechnet.

$$Nu = \left[0,825 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f_1(Pr))^{0,1667} \right]^2 \quad (\text{Gl. A 6.3})$$

mit

$$f_2(Pr) = \left(1 + \left(\frac{0,322}{Pr} \right)^{\frac{11}{20}} \right)^{\frac{20}{11}} \quad (\text{Gl. A 6.4})$$

wobei die Rayleigh Zahl durch das Produkt aus Pandtl- und Grashoff Zahl definiert wird. Die Grashoff Zahl ist eine Kennzahl, die die freie Konvektion charakterisiert.

$$Gr = \frac{g \cdot l_{char}^3 \cdot \beta \cdot \Delta \vartheta}{\nu^2} \quad (\text{Gl. A 6.5})$$

Für die charakteristische Länge wird die Reaktorhöhe bzw. der Durchmesser des Reaktorbodens eingesetzt. Der Wärmestrom kann dann mit der üblichen Definition des Wärmeübergangskoeffizienten durch folgende Gleichung A 6.3 berechnet werden.

$$Q = \frac{Nu \cdot \lambda_F}{l_{char}} A \cdot \Delta \vartheta \quad (\text{Gl. A 6.6})$$

Anhang A 7: Abbildungen der Versuchsteststände, des Reformerprototyps und des Reformers

Im folgenden Unterkapitel werden die Abbildungen des eigentlichen Dampfreformers, des Reformerprototyps und der verschiedenen Versuchsteststände dargestellt. Der Reformerprototyp ist in der Abbildung A 7.1 dargestellt. Mit diesem Reaktor sind die, in Kapitel 7.2 beschriebenen Vorversuche durchgeführt worden um die Aufteilung der vom Porenbrenner erzeugten Wärmeströme auf die Ringspaltzone und das zentral angeordnete Verdampfungsrohr zu untersuchen.

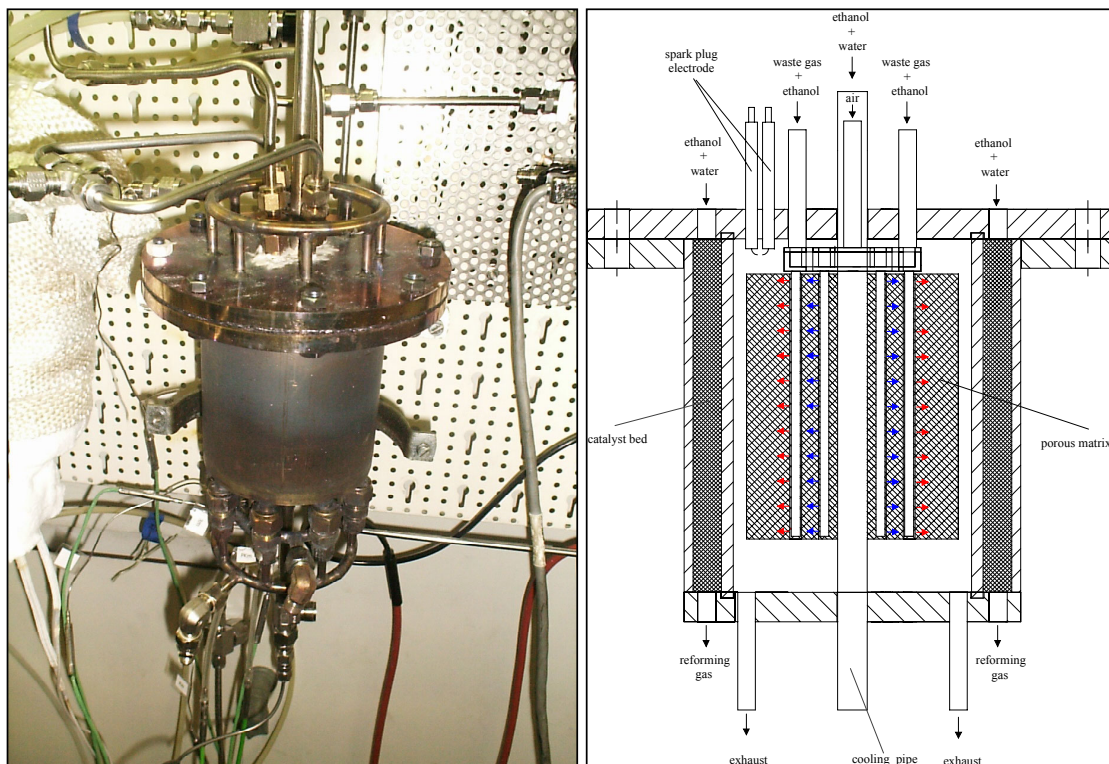


Abbildung A 7.2: Darstellung des Reformerprototyps für die Vorversuche

Der Teststand für die Vorversuche wird in der Abbildung A 7.2 dargestellt. Rechts oben sind die Gasvolumenstromregler (1) angeordnet. Für den Betrieb kann dem Porenbrenner Methan, Wasserstoff und Luft getrennt zugeführt werden. Zwei weitere Gasvolumenstromregler sind zur Dosierung von Wasserstoff und Stickstoff, um das Katalysatormaterial des Reformers (3) zu reduzieren. Links neben dem Reformer ist die elektrisch beheizte Verdampferrohrwendel (2) positioniert, die den Reformer mit dem verdampften Eduktstrom versorgt. Die Förderung des Ethanol/Wassergemisches erfolgt mit einer 3 Kammer-Membranpumpe. Rechts neben dem Reformer befindet sich der Zündtransformator für die Zündelektroden des Porenbrenners. Die Vorversuche sind bei einer Temperatur von 700 °C am Austritt aus der Reformierungszone durchgeführt worden. Da das Reaktorgehäuse aus normalem Edelstahl besteht (Werkstoff-Nr. 1.4571), kann der Reformer nicht mit einem Überdruck beaufschlagt werden. Das S/C-Verhältnis liegt bei 4 mol_{H₂O}/atom_C.

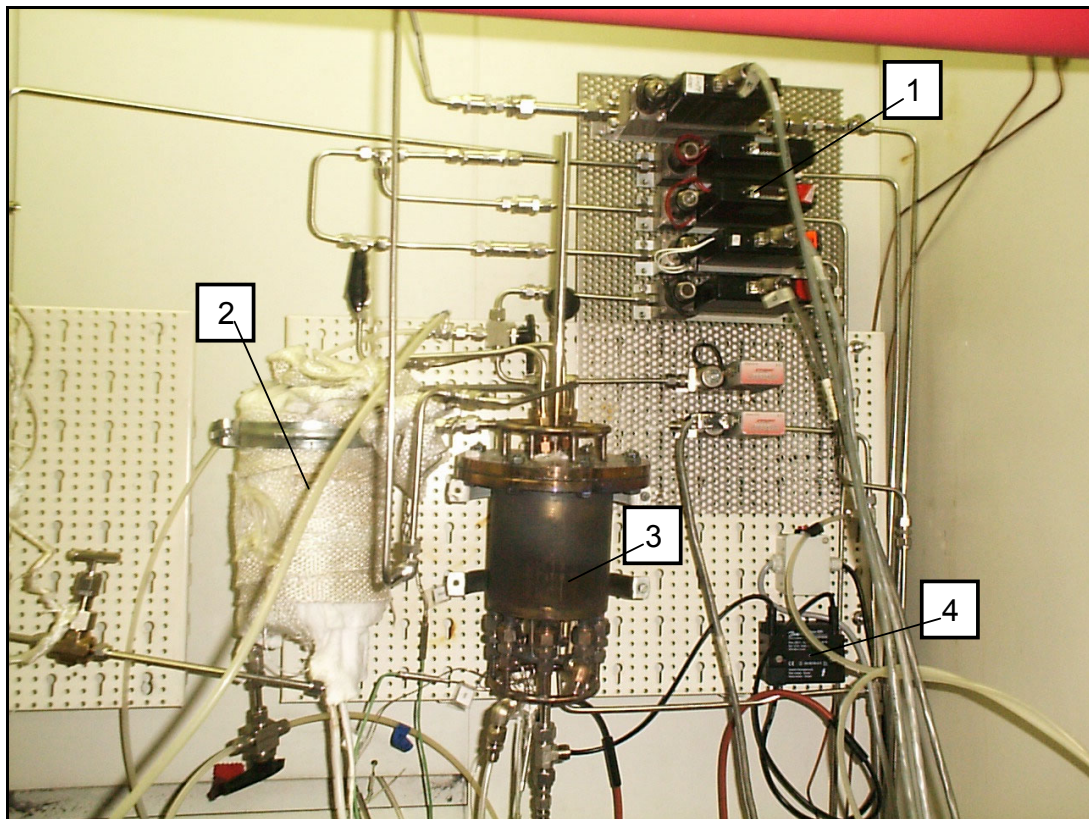


Abbildung A 7.3: Versuchsteststand des Reformersprototyps

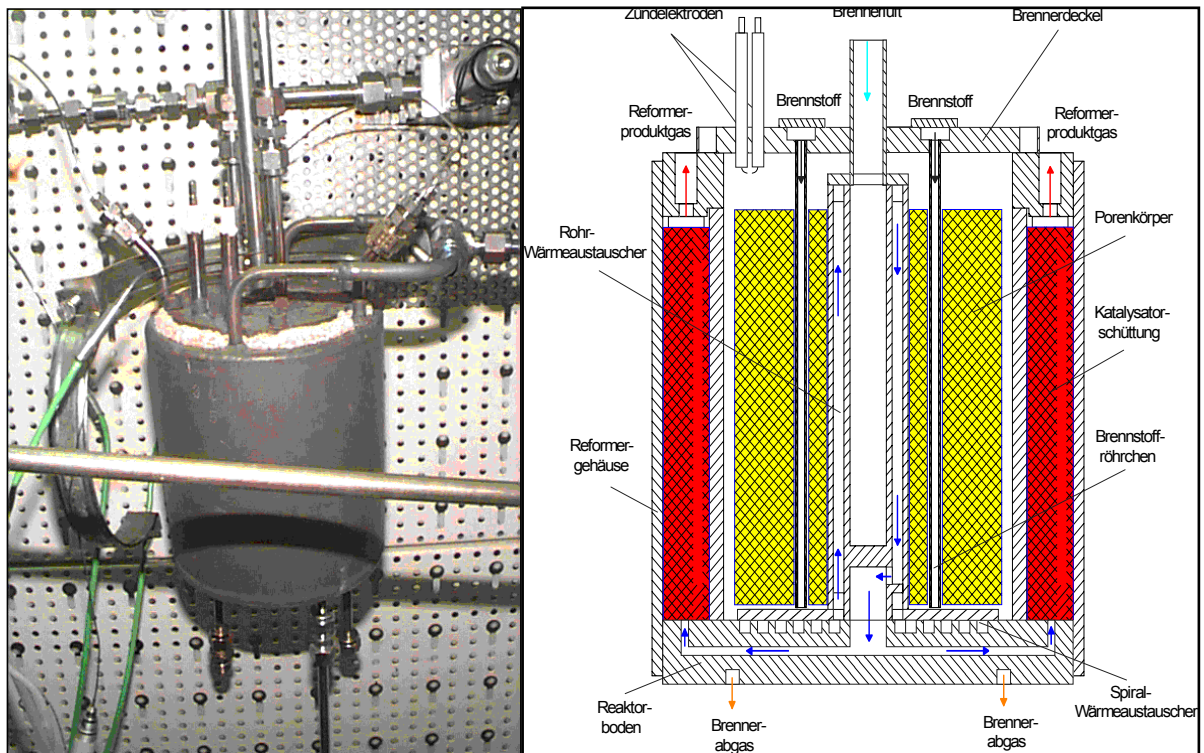


Abbildung A 7.4: Darstellung des Dampfreformers

Der in Kapitel 7.3 beschriebene Ethanol dampfreformer ist in der Abbildung A 7.3 dargestellt. Den Teststand mit den gesamten Einzelprozessen Dampfpreformer (2), HT-Shift- (3) und NT-Shift-Stufe (4) zeigt die Abbildung A 7.4. Zusätzlich erkennt man noch die dreistufige Membranpumpe (1) mit dem Schwebekörperdurchflussmesser zur Edukt dosierung. Die beiden Ringrohrwärmeaustauscher (5) kühlen den Produktgasstrom ab, bevor im Kryostaten (7) der Wasserdampf aus dem Produktgas auskondensiert. Mit der Gasuhr (6) wird anschließend der trockene Volumenstrom aufgenommen.

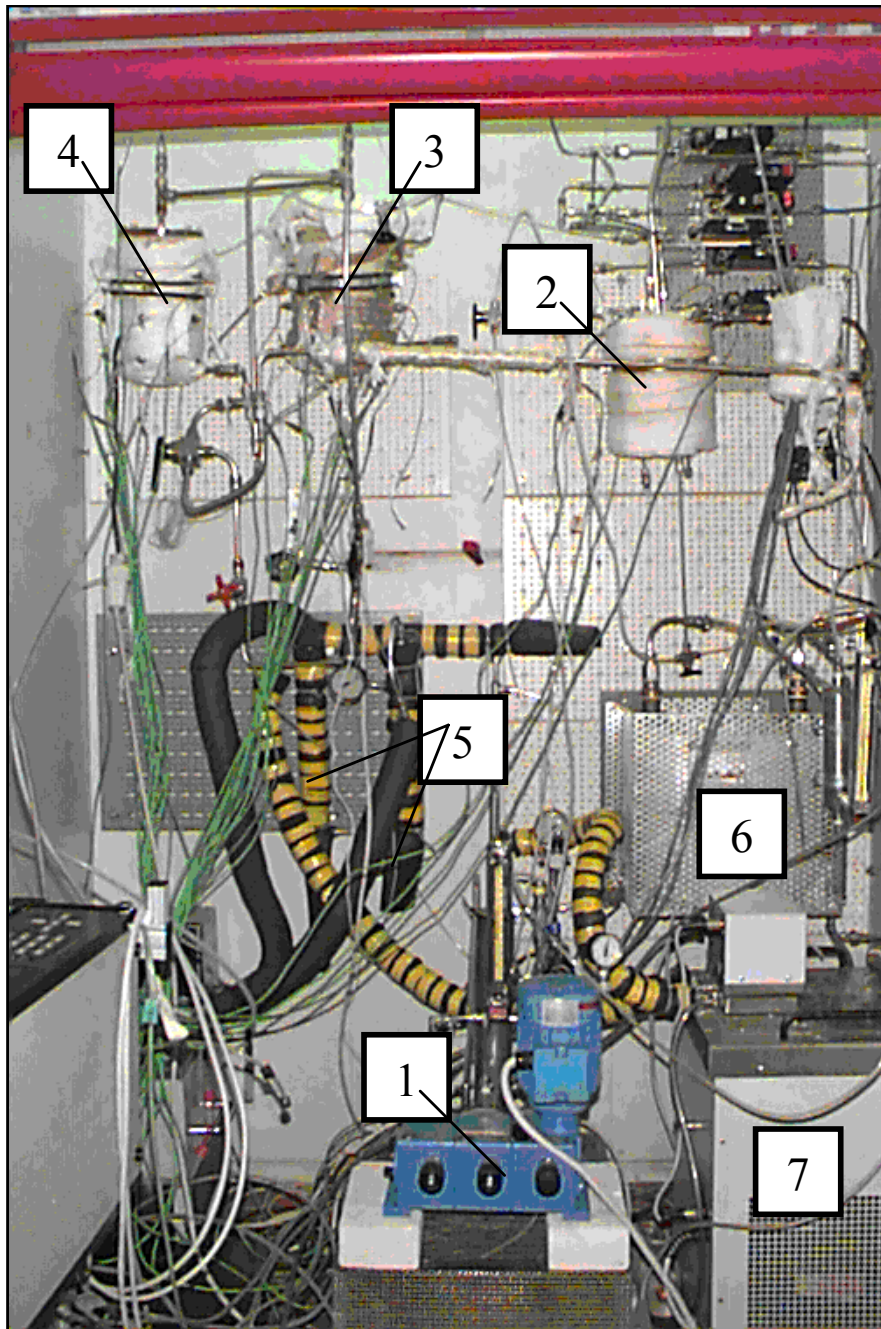


Abbildung A 7.5: Aufbau des Reformerteststandes